

CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

Publication number: CN88100589 (A)

Publication date: 1988-09-07

Inventor(s): TOMOHISA OHATA, ; ET AL

Applicant(s): NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO., LTD

Classification:





- international: **B01J23/40; B01J23/46; B01J23/54; B01J23/56; B01J35/04; B01J37/02; B01J23/40; B01J23/46; B01J23/54; B01J35/00; B01J37/00; (IPC1-7): B01D53/36; B01J23/40**

- European:

Application number: CN19881000589 19880120

Priority number(s): JP19870009110 19870120; JP19870009109 19870120; JP19870018219 19870130; JP19870010010 19870121; JP19870012289 19870123; JP19870010009 19870121; JP19870012288 19870123; JP19870017321 19870129

Also published as:

 CN1013245 (B)
 AU604083 (B2)
 AU1064888 (A)
 AU6225390 (A)

Abstract not available for **CN 88100589 (A)**

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide



[12] 发明专利申请公开说明书

[11] CN 88 1 00589 A

CN 88 1 00589 A

[43] 公开日 1988 年 9 月 7 日

[21] 申请号 88 1 00589

[22] 申请日 88.1.20

[30] 优先权

[32]87.1.20 [33]JP [31]9,109 / 1987

[32]87.1.20 [33]JP [31]9,110 / 1987

[32]87.1.21 [33]JP [31]10,009 / 87

[32]87.1.21 [33]JP [31]10,010 / 87

[32]87.1.23 [33]JP [31]12,288 / 87

[32]87.1.23 [33]JP [31]12,289 / 87

[32]87.1.29 [33]JP [31]17,321 / 87

[32]87.1.30 [33]JP [31]18,219 / 87

[71] 申请人 日本触媒化学工业株式会社

地址 日本大阪府大阪市

[72] 发明人 大幡知久 土谷一雄

白石英市 北口真也

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 杨丽琴

[54] 发明名称 净化废气的催化剂及其生产方法

[57] 摘要

一种用于净化废气的催化剂,包括单块结构的蜂窝状载体和沉积在蜂窝状载体上的覆层,该覆层是用一种含有以平均颗粒直径在 0.5 至 20 微米范围内的难熔无机氧化物的催化剂组合物来形成的,在难熔无机氧化物上具有以高浓度沉积的铂和 / 或钨和铈。此种催化剂是通过采用含催化剂组合物的含水稀浆来涂覆蜂窝状载体和煅烧涂覆的载体而产生的。

881A05045 / 07-263

1. 一种净化废气的催化剂, 包括单块结构的蜂窝状载体和涂覆于所述蜂窝状载体上的覆层, 该覆层是一种催化剂组合物, 它包含一种载带有铂族金属的氧化锆, 该种氧化锆是把所说的铂族金属沉积于氧化锆粉末和一种难熔无机氧化物以及一种稀土金属氧化物上而制得的。

2. 根据权利要求1的一种催化剂, 其中所述铂族金属是选自由(a) 铈、(b) 铈和铂的结合、(c) 铈和钯的结合, 和(d) 铈、铂和钯的结合所组成的组中的至少一个组, 并以 0.5到30% (重量) 范围内的比率沉积在所述氧化锆粉末上。

3. 根据权利要求1的一种催化剂, 其中所述氧化锆粉末的比表面积至少为10平方米/克, 其初始颗粒的平均颗粒直径不大于2000埃。

4. 根据权利要求1的一种催化剂, 其中所述的氧化锆粉末在所述催化剂组合物中的含量在 0.5到50% (重量) 范围内。

5. 根据权利要求1的一种催化剂, 其中所述的难熔无机氧化物是活性氧化铝。

6. 根据权利要求1的一种催化剂, 其中所述的难熔无机氧化物含有选自由铈、钨和钼所组成的组中的至少一种元素, 该种元素与所述难熔无机氧化物的比例在 0.1到30% (重量) 范围内。

7. 根据权利要求6的一种催化剂, 其中所述的难熔无机氧化物是活性氧化铝。

8. 根据权利要求1的一种催化剂, 其中所述的稀土金属氧化物是氧化铈。

9. 根据权利要求8的一种催化剂, 其中所述的催化剂组合物中的氧化铈含量在 5到80% (重量) 范围内。

10. 用于净化废气的催化剂的一种生产方法, 包括用含有载带了

铂组金属的氧化物、难熔无机氧化物和稀土金属氧化物的含水稀浆来涂覆单块结构的蜂窝状载体和煅烧所获的涂覆载体。

1 1. 根据权利要求10的一种方法，其中所述铂族金属是选自(a) 铑、(b) 铑和铂的结合、(c) 铑和钯的结合和(d) 铑、铂和钯的结合所组成的组中的至少一个组，并以 0.5到30% (重量) 范围内的比率沉积在所述氧化锆粉末上。

1 2. 一种净化废气的催化剂，包括单块结构的蜂窝状载体和涂覆于所说蜂窝状载体的覆层，该覆层是一种催化剂组合物，它包含一种以平均颗粒直径在 0.5到20微米范围内的颗粒形式存在的难熔无机氧化物，所述难熔无机氧化物为(A) 选自下述难熔无机氧化物组中的至少一种：(a) 一种在其上面已沉积5 到30% (重量) 的选自铂和钯中至少一种贵金属的难熔无机氧化物和(b) 一种在其上面已沉积1 到20% (重量) 铑的难熔无机氧化物，或(B) 一种在其上面已沉积 5到30% (重量) 的选自铂和钯中至少一种贵金属和 1到20% (重量) 铑的难熔无机氧化物。

1 3. 根据权利要求12的一种催化剂，其中所述载带有贵金属的难熔无机氧化物的数量是在每升所述载体中为1 到20克的范围内。

1 4. 根据权利要求12的一种催化剂，其中选自铂和钯中的至少一种贵金属以10到20% (重量) 的数量沉积，而铑以1 到10% (重量) 的数量沉积，这两种百分数皆是以所说难熔无机氧化物为基数来计算的。

1 5. 根据权利要求12的一种催化剂，其中所述难熔无机氧化物是选自由氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、氧化铝- 二氧化硅、氧化铝- 二氧化钛、氧化铝- 氧化锆、二氧化硅- 二氧化钛，二氧化硅- 氧化锆、二氧化钛- 氧化锆和氧化铝- 氧化镁所组成的组中的至少一个组。

1 6. 根据权利要求15的一种催化剂，其中所述难熔无机氧化物是氧化铝或氧化锆。

17. 根据权利要求16的一种催化剂, 其中所述氧化铝是活性氧化铝。

18. 根据权利要求17的一种催化剂, 其中所述活性氧化铝的比表面积在5 到200 平方米/ 克范围内。

19. 根据权利要求16的一种催化剂, 其中所述氧化锆的比表面积至少为10平方米/ 克, 而作为初始颗粒的平均颗粒直径不大于2000埃。

20. 根据权利要求12的一种催化剂, 其中还有一种无贵金属沉积在其上面的难熔无机氧化物被额外添加进去。

21. 根据权利要求20的一种催化剂, 其中不含沉积贵金属的所述难熔无机氧化物的数量是在每升所述载体中为50到 200克的范围内。

22. 根据权利要求20的一种催化剂, 其中不含沉积贵金属的难熔无机氧化物是选自由氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、氧化铝-二氧化硅、氧化铝- 二氧化钛、氧化铝- 氧化锆、二氧化硅- 二氧化钛、二氧化硅- 氧化锆和氧化铝- 氧化镁所组成的组中的至少一个组。

23. 根据权利要求22的一种催化剂, 其中所述不含沉积贵金属的难熔无机氧化物是活性氧化铝。

24. 根据权利要求23的一种催化剂, 其中所述活性氧化铝的比表面积在 5到200 平方米/ 克的范围内。

25. 根据权利要求12的一种催化剂, 其中所述催化剂组合物还结合有氧化铈。

26. 根据权利要求25的一种催化剂, 其中所述氧化铈结合于所述催化剂组合物的数量以 CeO_2 计为在每升所述载体中为1 到150 克的范围。

27. 根据权利要求25的一种催化剂, 其中所述氧化铈是氧化铝改性的氧化铈, 它是通过用选自水溶性的铝化合物和氧化铝水合物中的至少一种组分浸渍一种非水溶性的铈化合物, 并煅烧所获的浸渍产物而取得的。

28. 根据权利要求27的一种催化剂, 其中所述非水溶性的铈化合物是选自碳酸铈、氧化铈和氢氧化铈, 而所述水溶性的铈化合物是选自硝酸铈、氯化铈和硫酸铈。

29. 根据权利要求27的一种催化剂, 其中在所述氧化铝改性的氧化铈中所含铈和铝组分的原子比Ce/Al 在1 到20的范围内。

30. 根据权利要求25的一种催化剂, 其中还有一种在其上面没有沉积贵金属的难熔无机氧化物被添加进去。

31. 根据权利要求30的一种催化剂, 其中不含沉积贵金属的所述难熔无机氧化物的数量为在每升所述载体中含50到 200克的范围。

32. 根据权利要求30的一种催化剂, 其中不含沉积贵金属的所述难熔无机氧化物选自由氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、氧化铝-二氧化硅、氧化铝-二氧化钛、氧化铝-氧化锆、二氧化硅-二氧化钛、二氧化硅-氧化锆、二氧化钛-氧化锆和氧化铝-氧化镁所组成的组中的至少一个组。

33. 根据权利要求32的一种催化剂, 其中不含沉积贵金属的所述难熔无机氧化物是活性氧化铝。

34. 根据权利要求33的一种催化剂, 其中所述活性氧化铝的比表面积在 5到200 平方米/ 克的范围内。

35. 根据权利要求12的一种催化剂, 其中所述催化剂组合物或者含有(A)(a)、(b)二者的结合, (a)其上沉积有 5到30% (重量) 铂的一种难熔无机氧化物和(b)其上沉积有1 到20% (重量) 铈的一种难熔无机氧化物, 或者含有(B)其上沉积有 5到30% (重量) 铂和1 到20% (重量) 铈的一种难熔无机氧化物, 其中难熔无机氧化物以平均颗粒直径在 0.5到20微米范围内的颗粒形式存在。

36. 根据权利要求35的一种催化剂, 其中所述难熔无机氧化物是氧化铝。

3 7. 根据权利要求12的一种催化剂, 其中所述催化剂组合物或者含有(A) 选自(a)、(b) 两种氧化锆中的至少一种, 其中(a) 其上沉积有 5到30% (重量) 的选自铂和钯中的至少一种贵金属的氧化锆和(b) 其上沉积有1 到20% (重量) 铈的氧化锆, 或者含有(B) 沉积有5 到30 % (重量) 的选自铂和钯中的至少一种贵金属和1 到20% (重量) 铈的氧化锆, 所含的氧化锆以平均颗粒直径在 0.5到20微米范围内的颗粒形式存在。

3 8. 用于净化废气的催化剂的一种生产方法, 包括用一种含有催化剂组合物的含水稀浆来涂覆单块结构的蜂窝状载体, 和随后煅烧经涂覆的载体, 所述催化剂组合物或者含有(A) 选自(a)、(b) 两种难熔无机氧化物中的至少一种, 其中(a) 其上沉积有5 到30% (重量) 的选自铂和钯中的至少一种贵金属的难熔无机氧化物和(b) 其上沉积有1 到20% (重量) 铈的难熔无机氧化物或(B) 沉积有5 到30% (重量) 选自铂和钯的至少一种贵金属和沉积1 到20% (重量) 铈的难熔无机氧化物, 其中难熔无机氧化物以 0.5到20微米平均颗粒直径的颗粒形式存在。

3 9. 根据权利要求38的一种方法, 其中所述煅烧在 100℃到600℃温度范围内进行。

净化废气的催化剂及其生产方法

本发明涉及一种用于净化废气的催化剂。特别是涉及一种用于净化从内燃机（例如汽车）排出的废气，能同时去除其中的有害组分，（如碳氢化合物(HC)、一氧化碳(CO)和氮氧化物(NO)）的催化剂。这种催化剂即使在苛刻的条件下例如在高温氧化气氛下，特别表现出突出的耐用性，并在低温下对前述有害组分表现出高的净化能力。

在常用的用于净化废气的含贵金属的催化剂中，为了保证催化剂中所含有的极少量贵金属的有效利用，总是设法使贵金属以尽可能高的分散度沉积在具有大表面积的不熔的诸如活性氧化铝之类的无机氧化物上。具有以高分散度载带上贵金属的催化剂表现出很高的起始活性。然而当它暴露在一种高温氧化气氛的苛刻条件下时，贵金属的粒度便逐渐增大，并发生化学变化，变为较低的活性状态，而且往往会引致与载体物质和氧化铈发生反应。因为贵金属是以高度分散来沉积的，其后果是带来一个缺点，即导致催化活性相当严重地降低。

在此领域中，氧化铈多半是用来主要结合于载体基质，以稳定催化剂的诸如比表面积一类的物理性能。用氧化铈作贵金属的载体基质的例子可引用日本专利公报昭57(1982)-29, 215和日本专利公开公报昭57(1982)-153,737，该专利公开了一种包括在载体上形成含有氧化铝和氧化铈的覆层和随后在其上面沉积贵金属的方法。用此原理的方法所生产的催化剂，由于与上面所提到的同样原因而使催化活性降低，因为贵金属的较大部分实质上是以高比率分散在氧化铝之中。

作为不能与贵金属（特别是铑）相互作用的载体物质的氧化锆（美国专利号4,233,189）和 α 氧化铝（美国专利号4,172,047）在该技术中已为众所周知。氧化锆和 α 氧化铝通常具有较小的表面积。然而，已经指出，在这些物质上载带有铑的催化剂的缺点是它表现出较差的初始活性，和经长期使用后便不能在低温下具有令人满意的高度净化废气的能力。

因此本发明的目的之一是提供一种用于净化废气的新型催化剂及其生产方法。

本发明的另一个目的是提供一种即使在苛刻条件下使用时也特别耐用的净化废气的催化剂，而且这种催化剂即使在低温下也具有能将废气中有害组分彻底净化的显著能力，以及提供该种催化剂的生产方法。

上述本发明的目的是用这样的一种催化剂来净化废气而实现的，这种催化剂的制备方法是用含有载带了铂族金属的氧化锆的催化剂组合物涂覆于单块结构的蜂窝状载体上，这种组合物是通过将铂族金属沉积于氧化锆粉末、一种难熔的无机氧化物和一种稀土金属氧化物上而取得的。

上述目的也是用一种净化废气的催化剂的生产方法来实现的，该方法包括制备一种含有载带了铂族金属的氧化锆、一种难熔无机氧化物和一种稀土金属氧化物的含水稀浆，用此含水稀浆涂覆单块结构的蜂窝状载体，然后煅烧所获的涂覆载体。

这些目的还可用一种净化废气的催化剂来实现，该催化剂的生产方法是用一种含有下述贵金属的难熔无机氧化物的催化剂组合物来涂覆单块结构的蜂窝状载体，这种氧化物的平均颗粒直径调整在0.5到20微米的范围内，(A)至少一种选自(a)和(b)的难熔无机氧化物，其中(a)一种载带有5到30%（重量）的选自铂族和钯族的至少一种贵金属的难熔无机氧化物和(b)一种载带有1到20%（重量）铑的难熔无机氧化物；或(B)一种载带有5到30%（重量）的选自铂族和钯族的至少一种贵金属和1到20%（重量）铑的难熔无机氧化物。

上述目的也可用下述生产净化废气的催化剂的方法来实现，此方法包括制备一种含有难熔无机氧化物的催化剂组合物，这种氧化物的平均颗粒直径调整在 0.5到20微米范围内，(A) 至少一种选自(a) 和(b) 的难熔无机氧化物，其中(a) 一种载带有 5到30% (重量) 的选自铂族和钨族的至少一种贵金属的难熔无机氧化物和(b) 一种载带有1 到20%

(重量) 铈的难熔无机氧化物；或(B) 一种载带有 5到30% (重量) 的选自铂族和钨族的至少一种贵金属和1 到20% (重量) 的铈的难熔无机氧化物，用催化剂组合物涂覆单块结构的蜂窝状载体，然后煅烧该涂覆的载体。

传统理论认为必须极少量地使用的贵金属，应当以小的比率沉积在大表面积 of 难熔无机氧化物上，以便使贵金属的分散度尽可能地提高。由于辛勤研究的结果，我们发现，情况恰好与传统理论相反，研究结果表明，采用将贵金属以高比率沉积于少量难熔无机氧化物上的方法来制备含贵金属的难熔无机氧化物，可使催化剂的耐用性提高到出乎意料的程度，条件是要把上述的含贵金属的难熔无机氧化物做成适当大小的，其平均粒径调节在 0.5到20微米范围内的聚结颗粒形式并使其分散于催化剂的涂覆层之中。由于此研究结果使本发明得以完善。

本发明的第一种情况所用的催化剂组合物包括一种在其上面沉积有包含有铈的至少一组铂族金属的氧化铈、一种难熔无机氧化物和一种稀土金属氧化物。

本发明的第一种情况中所用的氧化铈具有超过10平方米/ 克的比表面积，最好落在60到100 平方米/ 克范围内。这种氧化铈的原颗粒的平均颗粒直径不大于2000埃，最好不大于500 埃。市售氧化铈只要能满足这些要求就可以使用。否则氧化铈应专门制备，例如可以采用包括用氨中和铈盐的水溶液，冲洗中和产物，然后将其加以干燥和煅烧的方法来制备。

所用氧化锆的数量一般在催化剂组合物的 0.5到50% (重量) 范围内。即使当其所用数量落在 0.5到10% (重量) 范围内时, 所生成的催化剂组合物也能充分显示出本发明所预期的效果。如果氧化锆的量超过 50% (重量), 则氧化锆的各个颗粒会以一种加速度长大, 从而可能损害该组合物的催化活性。沉积在氧化锆上的铂族金属需要与铈结合使用。此外, 还可看出, 铂或钯的结合可使催化剂在高温下长期使用后的低温活性有更大的改善。除了铈以外, 所需结合的铂和钯的总量与铈的重量比最好落在1/5 到5 的范围内。这样, 载带有贵金属的氧化锆所含的贵金属的总浓度落在0.5 到30%(重量) 的范围, 最好为1 到20%(重量)。

除铈以外, 不需要将铂族金属一概都沉积在氧化锆上, 它可以沉积在诸如氧化铝等难熔无机氧化物上, 或沉积在稀土金属氧化物上。贵金属在氧化锆上的沉积可以用任何惯用方法来实现, 无需用任何特定的方法。可以采用氯化铈、硝酸铈和硫酸铈作为铈的来源和采用氯化铂、二硝基二氨合铂、氯化钯和硝酸钯作为铂和钯的来源, 所有上述化合物均以水溶液或酒精溶液的形式使用。在需将两种或更多铂族金属沉积在氧化锆上的场合, 沉积可以通过分别地或集中地在溶液中浸渍那些金属来完成。然后, 将浸渍的氧化锆加以干燥和煅烧。这样贵金属便牢固地沉积在氧化锆上。

作为有效地用于本发明第一种情况中的难熔无机氧化物的实例, 可以引用的有氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化镁和氧化锆。在上述不同的难熔无机氧化物中, 最好是用氧化铝, 特别是活性氧化铝。这种氧化铝能以任何可能的晶体形式如 γ 、 δ 、 θ 、 α 、 ζ 、 κ 和 η 形态来使用。虽然难熔无机氧化物可以以未改变的形式直接结合于催化剂组合物中, 但其中若结合有稀土金属氧化物和诸如铬、锰、铁、钴、镍、锆等贱金属元素的氧化物时, 就可藉此进一步提高催化剂组合物的净化能力, 上述稀土金属和贱金属的氧化物在难溶无机氧化物, 例如氧化铝中的总

含量为 0.1~30% (重量), 最好是 2~20% (重量)。

作为稀土金属氧化物的例子, 可以引用的是铈、镧和铈的氧化物。在以上所列举的稀土氧化物中特别理想的是氧化铈。

可以沉积在上述像氧化铝那样的难熔无机氧化物上的稀土氧化物数量落在它的 0.1到30% (重量) 范围内, 最好是 2到20% (重量)。另外, 它可以以氧化物, 碳酸盐或氢氧化物的形式直接结合到催化剂组合物中, 这些氢氧化物在煅烧后或在实际使用中可以转化成相应的氧化物。在后一种结合情况中, 可以结合的氧化物数量落在催化剂组合物的 5到80% (重量) 范围内, 最好为10到50% (重量)。

在本发明的第一种情况中, 由于铂族金属, 特别是含铑的铂族金属, 以具有很大表面积 of 微小颗粒形式稳定地沉积在氧化铈上, 因此由于在载体物质, 稀土金属氧化物和贱金属氧化物之间的相互作用所可能引起的不利影响可以得到抑制, 并因此使得可允许结合进催化剂组合物中的稀土金属氧化物及贱金属氧化物的数量比以前所能允许的要多, 结果使催化剂组合物具有明显改善的耐用性和净化能力。

将已沉积有铂族金属特别是含有铑的铂族金属的氧化铈, 稀土族氧化物和按上述方法制取的难熔无机氧化物, 置于球磨机中研磨搅拌以形成含水稀浆。然后用含水稀浆涂覆单块结构的蜂窝状载体来制备成品催化剂, 并可任选地将干燥载体加以煅烧。煅烧可以在 100℃到 600℃温度范围内进行, 最好是在 130℃到 300℃下煅烧 1到10小时, 较佳为1到 3小时。

本发明的第二种情况的催化剂组合物包括(A)(a)已载带有铂和/ 或钯的一种难熔无机氧化物和/ 或(b) 已载带有铑的一种难熔无机氧化物, 或(B) 已载带有铂和/ 或钯的铑的一种难熔无机氧化物, 并可任选地把(C) 氧化铈和/ 或(D) 不含沉积贵金属的一种难熔无机氧化物。

在难熔无机氧化物上贵金属沉积的高比率范围, 在铂和/ 或钯的情

况下为 5到30%（重量），最好为10到20%（重量），在铑的情况下为 1 到20%（重量），最好为 1到10%（重量）。如果铂和/ 或钯的沉积比率小于 5%（重量）或铑的沉积比率小于 1%（重量），分散状态便接近于通常所用催化剂及催化剂组合物中的状态，因此，将招致催化剂活性的严重降低。如果铂和/ 或钯的沉积比率超过30%（重量）或铑的沉积比率超过20%（重量），则对反应作出有效贡献的贵金属的活性部位并不增加反而减少，即使是在初始阶段也是如此，其结果是使催化剂显示出不良的初始活性。而且，贵金属将使颗粒体积显著地长大，在本发明所规定的沉积比率范围内的情况下，则观察不到这种现象。颗粒体积长大导致催化剂活性的严重降低。

任选地，铂和/ 或钯和铑也可(A) 自由地沉积在难熔无机氧化物的分立部位上，而由此取得的载带了贵金属的难熔无机氧化物部分便可以单独地或适当结合地使用。另外，这些贵金属可以(B) 集中地沉积在难熔无机氧化物的一个相同部位上。当贵金属集中沉积在难熔无机氧化物的同一部位上时，为了使生成的催化剂能得出令人满意的结果，这样，沉积的贵金属总量要求落在6 到40%（重量）范围内，最好是11到30%（重量）范围内。使铂和/ 或钯和铑均以高比率沉积，可以改善催化剂的耐用性。耐用性的这一改善，可以用铂和铑之间的相互作用作符合逻辑的解释，例如，这种相互作用可抑制不可逆的氧化铑的形成，这种氧化铑不易被还原为活性金属铑。另外出乎意料地注意到，只要使沉积比率落入本发明所规定的范围内时，铂和铑的合金化并不引起催化剂的可以察觉的钝化作用。

本发明的第二种情况的第二个特征归属于这样一个事实，即以高比率沉积贵金属的难熔无机氧化物以相对较大的颗粒直径（落在 0.5到20微米，最好 1到15微米）分散，通过在此范围内调节平均颗粒直径，在贵金属与难熔无机氧化物之间的相互作用及反应可以得到减缓而不致牺

性净化废气的反应效率。

由于上述特性的结合，本发明的催化剂在高温氧化气氛的苛刻条件下表现出非常令人满意的耐用性，此催化剂的具体制备如下：对每升载体采用含贵金属的难熔无机氧化物 1到20克，最好是 2到15克，以及用不含贵金属的难熔无机氧化物50到 200克，最好是50到 150克来涂覆单块结构的蜂窝状载体。上述前一种氧化物所含贵金属是以高比率沉积的，该种氧化物的颗粒平均直径在 0.5到20微米范围内。

对于第二种情况下所用的铂和钯来说，较理想的来源是氯化物、二硝基二氨合铂、铂-亚硫酸盐复合物，四胺氯化铂、氯化钯和硝酸钯。作为铑的来源，较理想的是硝酸铑、氯化铑、硫酸铑、铑-亚硫酸盐复合物和铑氨合物复合物。

作为本发明所用的难熔无机氧化物的例子，可以引用的有氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、氧化铝-二氧化硅、氧化铝-二氧化钛、氧化铝-氧化锆、二氧化硅-二氧化钛、二氧化硅-氧化锆、二氧化钛-氧化锆和氧化铝-氧化镁。在以上所列举的难熔无机氧化物中，特别理想的是氧化铝、特别是活性氧化铝和氧化锆。活性氧化铝希望采用具有比表面积在 5到 200平方米/克范围，最好是50到 180平方米/克级别的物质。本发明不是根据氧化铝的结晶形式来鉴别它是否为活性氧化铝，活性氧化铝能以任何所有可能的晶体形式诸如 γ 、 δ 、 θ 、 α 、 ζ 、 κ 和 η 等加以使用。也可使用这样的一种活性氧化铝，它含有至少一种选自下述金属元素的氧化物，这些金属是稀土金属（如镧、铈及钕）、碱土金属（如钙和钡）以及诸如铬、锰、铁、钴、镍和锆，这些金属是以氧化物的形式沉积在活性氧化铝上，其沉积量在 0.1至30%（重量）之间，最好在 0.2到20%（重量）之间。

在本发明中使用氧化锆的情况下，所用氧化锆的比表面积希望至少超过10平方米/克，最好处于60到 100平方米/克的范围。其初始颗粒

平均直径不超过2000埃，最好不超过 500埃。

市售氧化锆只要具有如上规定的物理性能就可以采用。前述氧化锆可以按下法来制备，即先用氨中和锆盐的水溶液，然后用水冲洗，干燥和煅烧中和产物。用不多于10%（重量），最好不多于 8%（重量）的钇或一种碱土金属例如钙加以稳定化的氧化锆也是可以利用的。

由载带有前述贵金属的难熔无机氧化物制成的催化剂组合物必要时可以在其中掺入氧化铈以进一步提高其效果。

任何一种能最终在成品催化剂内以二氧化铈(CeO_2)形成存在的原料，皆可作为本发明第二种情况中所用的氧化铈来源。例如，市售 CeO_2 、碳酸铈和氢氧化铈皆可以用作氧化铈的来源。或者，也可以用铈盐水溶液，例如硝酸铈水溶液来浸渍难熔无机氧化物，以达到结合氧化铈的目的。本发明的催化剂通过采用以氧化铝改性的氧化铈代替二氧化铈能使其性能显示出较大的好处。所述氧化铈的制备方法是用选自含有水溶性的铝化合物和氧化铝水合物中的至少一种化合物来浸渍一种非水溶性的铈的化合物并煅烧该浸渍产品。

作为非水溶性的铈的化合物实例，可以引用的有氧化铈、氢氧化铈和碳酸铈。上述铈的化合物中特别理想的是碳酸铈。这种非水溶性的铈的化合物是以细粉形式来使用，其颗粒直径为 0.1到 100微米，最好是 0.2到80微米。作为水溶性的铝的化合物和/ 或氧化铝水合物，可以引用的有硝酸铝、氯化铝、硫酸铝、土石膏、拜耳体、一水软铝石、氧化铝凝胶和氧化铝溶胶。在上述的其它水溶性的铝的化合物中，特别理想的是硝酸铝。

所用的非水溶性的铈的化合物和水溶性的铝的化合物和/ 或氧化铝水合物没有特别的限定。这些化合物的应用可以有效地制备出氧化铝改性的氧化铈。最理想地是，铈对铝的原子比 Ce/Al 在1 到20范围内，最好是 2到10。当非水溶性的铈的化合物用水溶性的铝的化合物和/ 或氧

化铝水合物浸渍后，这种浸渍产物一般在 100℃ 到 300℃ 温度范围内干燥，然后在 300℃ 到 700℃ 温度范围内的空气中煅烧，以形成氧化铝改性的氧化铈。

以本发明特定的高比率沉积上贵金属的难熔无机氧化物的平均颗粒直径被调整在 0.5 到 20 微米范围内。平均颗粒直径的调整可以用贵金属化合物浸渍前述粉末或丸粒状难熔无机氧化物，然后用研磨机将浸渍产物粉碎至所期望的颗粒直径而获得。

这种处理可获得一种含有已调整颗粒直径的粉末的稀浆。用此稀浆洗涤(Wash coat)单块结构的蜂窝状载体，然后煅烧已涂覆的载体，从而取得成品催化剂。煅烧通常在 100℃ 到 600℃ 温度范围内进行，最好在 130℃ 到 300℃ 下煅烧 1 到 10 小时，最好为 1 到 3 小时。

本发明第一和第二种情况下所用的单块结构的蜂窝状载体可以是通常术语称为“陶瓷蜂窝状载体”的任一种蜂窝状载体。用蓝青石、莫来石、 α -氧化铝、氧化锆、二氧化钛、磷酸钛、钛酸铝、透理长石、锂辉石、硅铝酸盐和硅酸镁等材料所形成的蜂窝状载体被证明是特别理想的，在所列举的材料中，用蓝青石物质做成的那些载体特别适用于内燃机中所用的催化剂。用一种金属以单块结构所形成的蜂窝状载体也是可以使用的。所述金属可以是抗氧化及耐热的不锈钢或 Fe-Cr-Al 合金。前述单块载体可以用挤压成型法或紧密轧制薄板状元件法来生产。为了让在工艺处理中的气体通过而在单块蜂窝状载体中形成的孔道（微孔）可以是六角形的，四角形的，三角形的或波纹状的。当微孔密度（每单位横截面积的微孔数）在 150 到 600 微孔/平方英寸范围内时，蜂窝状载体的功能非常令人满意。

现在参考工作实例对本发明作更详细的说明。不用说，本发明当然不仅限于这些工作实例。

实例 1

用含 0.3克铈的氯化铈水溶液来浸渍比表面积为70平方米/克和颗粒平均直径为 200埃的10.0克氧化铈(第一稀有元素化学有限公司生产),浸渍过的氧化铈在 120℃下干燥12小时,然后,将干燥的氧化铈在 500℃的空气中煅烧 1小时,生成含2.9%(重量)铈的氧化铈粉末。之后,用含有 1.5克铂的氯化铂水溶液浸渍比表面积为 150平方米/克的 150克活性氧化铝,将浸渍过的活性氧化铝在 150℃下干燥12小时,然后在500℃空气中煅烧 1小时,以提供含铂的氧化铝粉末。将如上所得到的两种粉末和75克市售的氧化铈粉末置于球磨机中湿磨20小时以制备含水稀浆。将外径33毫米、长76毫米、每平方英寸横截面积含有约400个气流微孔的蓝青石单块载体浸入前述稀浆中,从稀浆中取出,然后用压缩空气去除微孔内部过剩的稀浆,在 140℃下干燥 3小时,生成催化剂A。用荧光X 射线分析,发现每片催化剂A 中含有0.056 克铂和 0.011 克铈。

实例2

在含 0.3克铈的氯化铈水溶液与含 1.5克铂的氯化铂水溶液的混合液中浸渍如实例1中所用的同样氧化铈粉末15.0克,在 120℃下将浸渍产物干燥12小时,然后在 500℃的空气中将干燥的粉末煅烧 1小时,制备出含 1.8%(重量)铈及 8.9%(重量)铂的氧化铈粉末。将此氧化铈粉末和 145克实例1中所用的同样活性氧化铝以及75克氧化铈一起置球磨机中湿磨20小时,生成一种含水稀浆。用此含水稀浆按照实例1的程序制得催化剂B。此催化剂B 每块含有 0.052克铂和 0.010克铈。

实例3

按实例2 的方法制备一种催化剂C,所不同的是以这样一种粉末(含铁活性氧化铝)来代替实例2 中的活性氧化铝,所说的这种粉末是用 100克纯水溶解25.3克硝酸铁的溶液浸渍 140克活性氧化铝、干燥和煅烧浸渍产物制得的。每片催化剂C 含有 0.054克铂和 0.011克铈。

对比例1

将实例1中所用的同样活性氧化铝 160克和同样氧化铈75克置球磨机中湿磨20小时，制得一种含水稀浆。然后按照实例1 的程序，用含水稀浆洗涂蓝青石单块载体片，在 140℃下干燥 3小时，然后在 500℃空气中煅烧 1小时。将这样处理的单块载体片浸入氯化钨和氯化铈的水溶液中，在 400℃空气中干燥和煅烧 1小时以产生催化剂 I。此催化剂 I 的每片载体含有 0.055克钨和 0.011克铈。

对比例2

将实例1中所用的同样活性氧化铝 120克和市售氧化铈粉末 120克置于球磨机中湿磨20小时，制得一种含水稀浆。然后，按照实例1 的程序，用含水稀浆洗涂蓝青石的单块载体片，在 140℃下干燥 2小时，在 500℃空气中煅烧 1小时。将这样处理过的单块载体片浸入氯化钨和氯化铈的混合水溶液中，干燥，并在 400℃空气中煅烧 1小时以产生催化剂 II。催化剂 II 的每片载体含有 0.056克钨和 0.011克铈。

实例4

将比表面积为90平方米/ 克和颗粒平均直径为 150埃（第一稀有元素化学有限公司生产）的氧化铈12.0克浸入含有0.35克铈的硝酸铈水溶液与含3.15克钨的硝酸钨水溶液的混合液中，将浸渍产物在 120℃下干燥12 小时，然后在 500℃空气中煅烧此干燥的浸渍产物 1小时，制得一种含 2.3%（重量）铈和20.3%（重量）钨的氧化铈粉末。

制备一种含 CeO_2 和 Fe_2O_3 的氧化铝粉末，方法是把56.1克硝酸铈和32.2克硝酸铁溶于 200克纯水中，把所获得的混合物与比表面积为100平方米/ 克的活性氧化铝 200克混合，在 120℃下干燥此湿的混合物，然后在 700℃空气中煅烧 1小时。将上述两种粉末置球磨机中湿磨20小时以制备含水稀浆。按照实例1 的程序，用含水稀浆洗涂蓝青石单块载体片，在 140℃下干燥 2小时，以生成催化剂D。此催化剂D 的每片载

体含有 0.120克钨 0.013克铈。

实例5

将实例4中所用的同样氧化锆12.0克浸入含有0.35克铈的硝酸铈水溶液与含0.35克钨的硝酸钨水溶液的混合液中，在 120℃下干燥此浸渍产物12小时，然后在 500℃空气中煅烧1 小时，制得含铈和钨皆为2.8%（重量）的氧化锆粉末。

然后，将56.1克硝酸铈和32.2克硝酸铁溶于 200克纯水的水溶液与含 2.8克钨的硝酸钨水溶液混合。将所形成的混合溶液与比表面积为 100平方米/ 克的活性氧化铝 200克混合，并在 120℃下干燥12小时，然后在 600℃空气中煅烧 1小时。将所取得的上述两种粉末置于球磨机中湿磨20小时，以形成含水稀浆。然后用此含水稀浆按照实例1 的程序制得催化剂E。此催化剂E 的每片载体含有0.121 克钨和0.013 克铈。

实例6

将按照实例4 的程序制备的含 2.3%（重量）铈和20.3%（重量）钨的氧化锆粉末，与比表面积为90平方米/ 克的活性氧化铝 150克和 80克氧化铈置于球磨机中湿磨20小时以制备含水稀浆。用此含水稀浆按照实例1 的程序制得催化剂F。此催化剂F 的每片载体含有 0.115克钨和0.012 克铈。

对比例3

将56.1克硝酸铈和32.2克硝酸铁溶于 200克纯水的溶液与比表面积为 100平方米/ 克的活性氧化铝 200克加以混合，在 120℃下干燥12小时，然后在 700℃空气中煅烧 1小时，将如上所得到的粉末置于球磨机中湿磨20小时以制备含水稀浆。然后，按照实例1 的程序，用此含水稀浆涂覆堇青石单块载体片，在 140℃下干燥 3小时，然后在 500℃空气中煅烧 1小时。将这样处理所得的单块载体片浸入氯化钨和氯化铈的混

合水溶液中，干燥此浸渍产物，然后在 400℃空气中煅烧此干燥产物1小时，制得催化剂Ⅲ。此催化剂Ⅲ的每片载体含有0.123 克钨和0.013 克铈。

对比例4

将市售的氧化铈在1000℃下煅烧10小时，制得比表面积为 5平方米/克和颗粒平均直径为5000埃的粉末。除采用上述氧化铈外，其余按照实例4 的程序制得催化剂Ⅳ。催化剂Ⅳ的每片载体含0.120 克钨和0.013 克铈。

实例7

对实例1 到3 和对比例1 和2 的催化剂进行试验，测定其在初始应用时和在电炉中老化处理后的催化性能，电炉中的老化处理是在高温氧化气氛中进行的，其中包括温度为 900℃和时间长达20小时的非常苛刻的条件。

催化性能的评定是用一电控发动机（4 缸，1800立方厘米）进行的，催化剂床的进口气温从 200℃到 450℃连续改变，用一热交换器测定CO、HC和NO_x 的净化率，在此评定过程中，发动机在 1赫兹振动下运行，气体的空间速度(S.V.)固定在每小时90,000，平均空气燃烧比A/F 为14.6±0.5。在CO、HC和NO_x 的净化率达到50%时的进口气温(T₅₀)示于表1。

对实例1 到3 和对比例1 和2 的催化剂经发动机试验运行后的催化性能也进行了测试。此项试验是用电控发动机（8 缸，4400立方厘米）进行的。此发动机以60秒稳定运行和 6秒减速运行（在此期间切断燃料供应，使催化剂暴露于高温氧化气氛）的交变方式运行，以便在稳态运行中催化剂温度达到 850℃的条件下老化处理催化剂50小时。

对于发动机试验运行后的催化剂性能采用如上所述的同样程序进行评定。结果示于表2。

然后对实例4 到6 和对比例3 和4 的催化剂在初始应用和经过50小时的发动机试验运行后的催化性能加以试验。用一电控发动机（6 缸，2400立方厘米）进行上述发动机试验运行。发动机的耐用试验是以30秒暴露于贫氧气氛和同样长的时间暴露于富氧气氛的交变方式进行，试验中引入二次空气，因此使得空气的燃烧比 A/F 在14.5和17.5之间变化。在此试验过程中，催化剂温度达到950 °C的最高温度。

催化剂性能的评定用与耐用性试验所用的同样发动机在A/F=14.6和SV \leq 140,000/小时的条件下进行，以测定HC、CO和NO的净化率。在初始应用阶段的试验中，评定是在进口温度为 500°C的条件下进行的。在经发动机耐用性试验后的试验中，评定是在 500°C和 700°C两种进口温度下进行的。结果示于表3 和表4 。

从结果可以清楚地注意到，有贵金属沉积在大表面积和小颗粒直径氧化锆上的实例1 到3 和实例4 到6 的催化剂具有非常理想的初始性能，而且即使在像高温氧化气氛中经受了苛刻持久的条件后仍表现出很高的耐用性。

表 1

		初 始 活 性			由炉中老化处理后		
		50%转化温度(°C)			50%转化温度		
		CO	HC	NOx	CO	HC	NOx
实 例1	催化剂A	265	268	264	391	398	390
实 例2	催化剂B	254	259	255	379	383	380
实 例3	催化剂C	254	256	249	371	375	367
对比例1	催化剂 I	260	264	258	436	443	433
对比例2	催化剂 II	258	262	254	415	423	412

表 2

		经发动机老化处理后					
		50%转化温度(°C)			在 450°C下的净化率%		
		CO	HC	NO _x	CO	HC	NO _x
实 例1	催化剂A	359	365	355	95	93	93
实 例2	催化剂B	341	347	337	97	95	94
实 例3	催化剂C	340	345	333	97	96	95
对比例1	催化剂 I	389	397	388	85	88	88
对比例2	催化剂 II	395	402	391	79	83	85

表 3

		初 始 活 性		
		在 500°C下的净化率 (%)		
		CO	HC	NO _x
实 例4	催化剂D	95	95	93
实 例5	催化剂E	96	97	94
实 例6	催化剂F	97	98	97
对比例3	催化剂 III	96	97	94
对比例4	催化剂 IV	88	90	87

表 4

		经发动机老化处理后					
		50%转化温度			在 700°C下的净化率%		
		CO	HC	NO _x	CO	HC	NO _x
实 例4	催化剂D	76	85	74	88	93	87
实 例5	催化剂E	82	88	78	91	94	89
实 例6	催化剂F	80	88	77	92	95	88
对比例3	催化剂 III	62	71	59	75	82	73
对比例4	催化剂 IV	61	73	56	81	86	79

实例8

用市售蓝青石(NGK绝缘材料有限公司生产)单块载体片制备了一种催化剂。单块载体片为外径33毫米和长76毫米的圆柱体,它每平方英寸横截面积含有约400个气流微孔,每块载体的体积约为65毫升。

把含有1.5克铂的二硝基二氨合铂的硝酸盐水溶液与比表面积为100平方米/克的活性氧化铝7.5克相混合,彻底干燥上述混合物,然后在400℃空气中煅烧此干燥的混合物2小时,制得含铂16.7%(重量)的氧化铝粉末。

把含0.3克铈的硝酸铈水溶液与3克如上所述的同样活性氧化铝相混合,彻底干燥上述混合物,然后在400℃空气中煅烧此干燥的混合物2小时,制得含铈9%(重量)的氧化铝粉末。

将如上所述的同样活性氧化铝139克,前面提到的含铂氧化铝粉末和含铈的氧化铝粉末置于球磨机中湿磨20小时以制备涂覆用的含水稀浆。将前述单块载体片浸入涂覆用的含水稀浆,然后从稀浆中取出,用压缩空气吹去微孔内的残留稀浆和吹通所有粘附稀浆的微孔。将湿载体片在130℃下干燥3小时,制得成品催化剂。

用电子探针(EPMA)对此催化剂的涂覆层随机选取30个点在3000倍下照相。结果证实含铂氧化铝颗粒和含铈氧化铝颗粒两者均以5微米的颗粒平均直径分散于层中。此催化剂每升含有100克氧化铝、1.0克铂和0.2克铈。

实例9

把含0.3克铈的硝酸铈水溶液与比表面积为120平方米/克的活性氧化铝142克相混合,干燥此混合物,并在400℃空气中煅烧此干燥的混合物2小时,制得一种含铈0.2%(重量)的低比率沉积的氧化铝粉

末。

按照实例8 的程序制取成品催化剂，只是用前述含铈氧化铝粉末代替实例8 中所用的含铈 9%（重量）的氧化铝粉末和活性氧化铝。

当此催化剂的涂覆层用EPMA检验时，发现含铈的氧化铝以 6微米的平均颗粒直径形式分散，没有检查出直径超过 0.5微米颗粒形式分散的铈。

此催化剂每升含有 100克氧化铝、 1.0克铂和 0.2克铈。

实例10

把含 1.5克铂的二硝基二氨合铂的硝酸盐水溶液与比表面积为 120平方米/克的活性氧化铝 147克相混合，干燥此生成的混合物，并在 400℃空气中煅烧此干燥的混合物 2小时，制得含铂 1%（重量）的低比率沉积的氧化铝粉末。

按照实例8 的程序制取成品催化剂，只是用前述含铂氧化铝粉末代替实例8 中所用的含16.7%（重量）铂的氧化铝粉末和活性氧化铝。

当对此催化剂的涂覆层用EPMA检验时，发现含铈的氧化铝以 4.5微米的平均颗粒直径的颗粒形式分散存在，没有发现超过 0.5微米直径的颗粒形式的铂。此催化剂每升含有 100克氧化铝、 1.0克铂和 0.2克铈。

实例11

按照实例8 的程序制取成品催化剂，只是用氯化铂水溶液代替二硝基二氨合铂的硝酸盐水溶液。在此情况下在所用的含铂氧化铝上面，沉积有16.8%（重量）铂。

当用EPMA检验此催化剂的覆层时，发现含铂氧化铝以 7微米平均颗粒直径的颗粒形式分散，而含铈的氧化铝则以 4微米平均直径的颗粒形式分散存在。此催化剂每升含有 100克氧化铝、 1.0克铂和 0.2克铈。

实例12

按照实例8 的程序制取成品催化剂，只是用氯化铈水溶液代替硝酸铈水溶液。在此情况下所用的含铈氧化铝上面沉积有 8.9%（重量）的铈。

当用EPMA检验此催化剂的覆层时，发现含铂氧化铝以 5微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在，而含铈氧化铝以 8微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在，此催化剂每升含有 100克氧化铝、 1.0克铂和 0.2克铈。

实例13

通过交替叠放60微米厚的含铝铁素体不锈钢薄板和加工成 2.5毫米波纹间距的同样料质及厚度的波纹薄板，以形成直径为33毫米、长76毫米的圆柱状金属单块载体。此载体每平方英寸横截面积约含有 475个气流微孔。

按照实例8 的程序制得成品催化剂，只是用前述金属单块载体代替堇青石单块载体。

当用EPMA检验此催化剂的覆层时，发现含铂氧化铝以 4微米的平均颗粒直径的颗粒形式分散存在，而含铈氧化铝以 3.5微米的平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。此催化剂每升含有 100克氧化铝、 1.0克铂和 0.2克铈。

实例14

将实例8 中所用的同样的活性氧化铝 139克置于球磨机中湿磨13小时，制得一种含水稀浆，将此含水稀浆和实例8 中所制备的含16.7%（重量）铂的氧化铝粉末和含 9%（重量）铈的氧化铝粉末置于球磨机中湿磨7 小时，于是制得一种用于涂覆的含水稀浆。

当用EPMA检验此催化剂的覆层时，发现含铂氧化铝以15微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在，而含铈氧化铝以10微米平均直径的颗粒形式分散存在。此催化剂每升含有 100克氧化铝、 1.0克铂和 0.2克铈。

对比例5

将比表面积为 100平方米/ 克的活性氧化铝 150克置于球磨机中湿磨以制备含水稀浆，用此含水稀浆涂覆如实例8 中所用的同样蓝青石单块载体。

把含0.065 克铂的二硝基二氨合铂的硝酸盐水溶液和含 0.013克铈的硝酸铈水溶液混合，充分搅拌所获的混合液，然后把涂覆有氧化铝的载体浸入混合液中，使其上吸附溶液中存在的所有铂和铈。将载体从溶液中取出，排去微孔内的残留溶液，在 130℃下干燥 3小时，然后在 400℃空气中煅烧 2小时，得到成品催化剂。

当用EPMA检验此催化剂的覆层时，既未发现铂也未发现铈以超过 0.5微米直径的颗粒形式分散存在。此催化剂每升含有100 克氧化铝、1.0 克铂和 0.2克铈。

对比例6

将含有 1.5克铂的二硝基二氨合铂的硝酸盐水溶液与对比例5 中所用的同样活性氧化铝 2.7克加以混合，将此混合物彻底干燥，然后将此干燥的混合物在 400℃空气中煅烧 2小时，制得含35.7%（重量）铂的氧化铝粉末。

将含 0.3克铈的硝酸铈水溶液与 1.1克的如上述的同样的活性氧化铝混合，将生成的混合物彻底干燥，然后在 400℃空气中煅烧此干燥的混合物 2小时，制得含21.4%（重量）铈的氧化铝粉末。

按照实例8 的程序，使用上面提到的含铂氧化铝粉末和含铈的氧化铝粉末以及使用上面所改用的同样活性氧化铝 146克来制备成品催化剂。

当用EPMA检验该催化剂的覆层时，发现含铂氧化铝和含铈氧化铝以 6.5 微米平均颗粒直径的颗粒形式分散，此催化剂每升含有100 克氧化铝、1.0 克铂和0.2 克铈。

对比例7

将比表面积为 120平方米/ 克的活性氧化铝丸粒 139克置于球磨机中湿磨19小时以制备一种含水稀浆。将此含水稀浆与含16.7%（重量）铂的氧化铝粉末和含 9%（重量）铈的氧化铝粉末（两者都是如实例8所制备的）在球磨机中湿磨 1小时，制得一种用于涂覆的含水稀浆。用此涂覆稀浆按照实例8 的程序得到成品催化剂。

当用EPMA检验此催化剂覆层时，发现含铂氧化铝以30微米的平均颗粒直径分散，而含铈氧化铝以40微米的平均颗粒直径形式分散存在。此催化剂每升含有 100克氧化铝， 1.0克铂和 0.2克铈。

对比例8

将含有 0.3克铈的硝酸铈水溶液与比表面积为 120平方米/ 克的活性氧化铝 150克混合，干燥由此生成的混合物，然后在 400℃空气中煅烧该干燥的混合物 2小时，制得含 0.2%（重量）铈的氧化铝粉末。

成品催化剂按照实例8 的程序制得，只是改用上述含铈氧化铝粉末和市售的平均颗粒直径 1.0微米的铂黑(Ishifuku 金属工业有限公司生产) 1.5 克。

当用EPMA检验此催化剂的覆层时，发现铂以 1微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。此催化剂每升含有 100克氧化铝、 1.0克铂和0.2克铈。

实例15

将实例8 到14和对比例5 到8 的催化剂在电炉中老化处理后试验其催化性能。

在电炉中的老化处理是将给定催化剂暴露在高温氧化气氛，包括在 900 °C下加热10小时的苛刻条件下进行的。

催化性能的评定按照下述方法进行：采用一种市售的电控发动机

(4 缸1800立方厘米)，与一装填有要试验的催化剂并连接于发动机排气系统的多级转化器。发动机在空气燃烧比A/F 固定于14.6的条件下运行。通过放在发动机排气系统的催化剂转化器前方的热交换器，使进气温度连续地从 300℃升到 500℃。在催化剂转化器的入口和出口处取气体试样进行分析，以测定CO、HC和NO的净化率，和评定在低温度下催化剂的净化能力。

将上述所取得的CO、HC和NO的净化率作为进气温度的函数作图，以求出特定净化率为50%时的进气温度 T_{50} 。用这样测定的进气温度 T_{50} 作为评定催化剂在低温度时净化性能的标准。

用上述评定催化性能的方法所得到的结果示于表5。

然后，对实例8 到14的催化剂和对比例5 到8 的催化剂在发动机上进行耐用性试验后，再做催化活性试验。

进行耐用性试验时采用一市售电控发动机(8斤4400立方厘米)，并采用一个装填有要试验的催化剂并连接于发动机排气系统的多级转换器。此发动机以60秒稳定运行和6 秒减速运行（在此期间切断燃料供给并将催化剂暴露于高温氧化气氛的苛刻条件下）的交替方式运行，使催化剂暴露50小时的老化处理条件是使稳态运行期间的进气温度达到800 ℃。

经耐用性试验后，催化性能的评定与上述在电炉中老化处理后催化性能的评定采用完全相同的方式进行。将所取得的数据与在低温度下取得的净化性能数据加以比较，结果示于表6。

表 5 在电炉中老化处理后催化性能的评定

催化剂	在低温度下的净化性能		
	CO净化温度, T_{50} (°C)	HC净化温度, T_{50} (°C)	NO净化温度 T_{50} (°C)
实 例 8	395	399	393
实 例 9	410	414	408
实 例10	402	408	400
实 例11	400	404	397
实 例12	398	404	396
实 例13	393	398	390
实 例14	398	405	397
对比例 5	465	468	465
对比例 6	450	455	449
对比例 7	446	450	445
对比例 8	462	465	462

表 6 发动机运行试验后催化性能的评定

催化剂	在低温度下的净化性能		
	CO净化温度, T (°C)	HC净化温度, T (°C)	NO净化温度 T (°C)
实 例 8	375	380	369
实 例 9	388	394	380
实 例10	385	392	376
实 例11	379	385	370
实 例12	377	385	369
实 例13	373	380	365

表 6 (续)

催化剂	在低温下的净化性能		
	CO净化温度, T_{50} (°C)	HC净化温度, T_{50} (°C)	NO净化温度 T_{50} (°C)
实 例 14	378	386	370
对比例 5	440	447	436
对比例 6	430	436	425
对比例 7	425	430	420
对比例 8	440	446	436

从表5和6可以清楚地看出,按照本发明设想以高比率沉积铂和/或铈的难熔无机氧化物的实例8到14中的催化剂,以0.5到20微米的平均颗粒直径的颗粒分散,总是比贵金属以通常状态分散的对比例5的催化剂表现出较好的催化性能。铂的沉积率不小于30% (重量) 和铈的沉积率不小于20% (重量) 的对比例6的催化剂,以及虽然铂和铈沉积率落在本发明规定范围内,但是这些贵金属以直径超过30微米直径的颗粒形式分散的对比例7的催化剂,和在难熔无机氧化物上没有铂沉积的对比例8的催化剂,总是表现出较差的催化性能。

从上述结果来看,显然已沉积铂和铈并在本发明设想的条件下分散的催化剂,只发生轻微的退化,并且不仅在发动机运行正常条件下而且在高温氧化气氛的苛刻条件下都表现出非常令人满意的耐用性。

实例16

按照实例8的程序制得成品催化剂,只是除139克活性氧化铝、含铂氧化铝粉末和含铈氧化铝粉末以外,还结合进75克市售氧化铈粉末 (日产稀有元素有限公司生产)。

当用实例8所用的同样方法检验该催化剂的覆层时，发现含铂氧化铝和含铈氧化铝以5微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在，此催化剂每升含有100克氧化铝、1.0克铂和0.2克铈。

实例17

把含0.3克铈的硝酸铈水溶液与比表面积为120平方米/克的活性氧化铝142克混合，干燥由此产生的混合物，并在400℃空气中煅烧此干燥的混合物2小时，制得含0.2%（重量）铈的氧化铝粉末。

按照实例16的程序得到成品催化剂，只是用上述含铈的氧化铝粉末代替实例16中所用的含9%（重量）铈的氧化铝粉末和活性氧化铝。

当用实例8中的同样方法检验催化剂的覆层时，发现含铂氧化铝以6微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在，没有发现直径超过0.5微米颗粒形式的铈。此催化剂每升含100克氧化铝、50克氧化铈、1.0克铂和0.2克铈。

实例18

把含1.5克铂的二硝基二氨合铂的硝酸盐水溶液与比表面积为120平方米/克的活性氧化铝147克混合，干燥由此产生的混合物，并在400℃空气中煅烧此干燥的混合物2小时，制得含1%（重量）铂的氧化铝粉末。

按照实例16的程序得到成品催化剂，只是用上述含铂氧化铝粉末代替实例16中所用的含有16.7%（重量）铂的氧化铝粉末。

当用实例8的同样方法检验此催化剂的覆层时，发现含铂氧化铝以4.5微米的平均颗粒直径的颗粒形式分散存在，没有发现直径超过0.5微米的颗粒形式分散的铂。此催化剂每升含有100克氧化铝、50克氧化铈、1.0克铂和0.2克铈。

实例19

按照实例16的程序得到成品催化剂，只是用氯化铂水溶液代替二硝

基二氯合铂的硝酸盐水溶液。在此情况下所用的含铂氧化铝上已沉积有 16.6% (重量) 的铂。

当用实例8 的同样方法检验此催化剂的覆层时, 发现含铂氧化铝以 7微米平均颗粒直径的颗粒形式分散, 而含铈氧化铝以 4微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。此催化剂每升含有 100克氧化铝、50克氧化铈、1.0 克铂和 0.2克铈。

实例20

按照实例16的程序得到成品催化剂, 只是用氯化铈水溶液代替硝酸铈水溶液。在此情况下所用的含铈氧化铝上沉积有9.1% (重量) 的铈。

当用实例8 的同样方法检验此催化剂的覆层时, 发现含铂氧化铝以 5微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在, 而含铈氧化铝以 8微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。此催化剂每升含有 100克氧化铝、50克氧化铈、0.1克铂和 0.2克铈。

实例21

把溶有65.3克硝酸铝 [$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] 的水溶液与 319克碳酸铈粉末 (其中的 Ce 含量以 CeO_2 计算时为47%(重量)) 进行充分的混合, 在 130°C下把生成的混合物干燥 5小时, 然后在 500°C空气中煅烧此干燥的混合物 1小时, 由此制得氧化铝改性的氧化铈(Ce/Al原子比=5)。

按照实例16的程序得到成品催化剂, 只是用75克上述氧化铝改性的氧化铈代替市售的氧化铈粉末。

当用实例8 所用的同样方法检验此催化剂的覆层时, 发现含铂氧化铝和含铈氧化铝两者均以 6微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。此催化剂每升含有 100克氧化铝、氧化铝改性的氧化铈 (原子比Ce/Al=5), 1.0 克铂和 0.2克铈。

实例22

把溶解有54.4克硝酸铝 [$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] 的水溶液 220毫升与 426

克碳酸铈粉末〔其中的 Ce 含量以 CeO_2 计算时为 47%（重量）〕充分相混合，在 130°C 下把生成的混合物干燥 5 小时，然后在 500°C 空气中煅烧此干燥的混合物 1 小时，由此制得氧化铝改性的氧化铈（Ce/Al 原子比=8）。

按照实例16的程序得到成品催化剂，只是用75克上述氧化铝改性的氧化铈代替市售氧化铈粉末。

当用实例8 所用的同样方法检此催化剂的覆层时，发现含铂氧化铝和含铈氧化铝两者均以 6微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。此催化剂每升含有 100克氧化铝、50克氧化铝改性的氧化铈（原子比Ce/Al=8），1.0 克铂和 0.2克铈。

实例23

将94.7克氧化铝溶胶〔含10%（重量）氧化铝〕， 340克碳酸铈〔其中的 Ce 含量以 CeO_2 计算时为 47%（重量）〕与 100毫升水混合，在 130°C 下干燥此生成的混合物 5 小时，然后在 500°C 空气中煅烧此干燥混合物 1 小时，由此制得氧化铝改性氧化铈（Ce/Al 原子比=5）。

按照实例16的程序得到成品催化剂，只是用75克上述氧化铝改性的氧化铈代替市售的氧化铈粉末。

当用实例8 所用的同样方法检验此催化剂的覆层时，发现含铂氧化铝和含铈氧化铝两者均以 6微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。此催化剂每升含有 100克氧化铝、50克氧化铝改性的氧化铈（原子比Ce/Al=5）、1.0 克铂和 0.2克铈。

实例24

按照实例16的程序得到成品催化剂，只是用与实例13同样的金属单块载体代替蓝青石单块载体。

当用实例8 所用的同样方法检验此催化剂的覆层时，发现含铂氧化铝以 4微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在，而含铈氧化铝以3.5 微

米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。此催化剂每升含有 100克氧化铝、50克氧化铈、1.0 克铂和 0.2克铈。

实例25

将实例16中所用的同样的活性氧化铝 139克与市售的氧化铈75克置于球磨机中湿磨13小时以制备含水稀浆。再将它和实例16所制备的含 16.7%（重量）铂的氧化铝粉末和含 9%（重量）铈的粉末在球磨机中湿磨7 小时，制得涂覆用的含水稀浆。用此涂覆用的含水稀浆按照实例16的程序制得成品催化剂。

当用实例8 所用的同样方法检验此催化剂的覆层时，发现含铂氧化铝以15微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在，而含铈氧化铝以10微米平均 颗粒 直径的颗粒形式分散存在。此催化剂每升含有100 克氧化铝、50克氧化铈、1.0 克铂和 0.2克铈。

对比例9

按照实例5 的程序得到催化剂，只是用75克市售氧化铈与实例16所用的同样活性氧化铝 150克结合使用。

当用实例8 的同样方法检验此催化剂的覆层时，皆没有发现超过 0.5微米直径的颗粒形式分散存在的铂或铈。此催化剂每升含有 100克氧化铝、50克氧化铈、 1.0克铂和 0.2克铈。

对比例10

按照对比例6 的程序得到成品催化剂，只是在混合粉末过程中还结合进75克氧化铈。

当用如实例8 的同样方法检验此催化剂的覆层时，发现含铂氧化铝和含铈氧化铝两者均以 8微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。此催化剂每升含有 100克氧化铝、50克氧化铈、 1.0克铂和 0.2克铈。

对比例11

按照对比例7 的程序得到成品催化剂，只是在混合粉末过程中还结

合进75克氧化铈。

当用实例8 的同样方法检验此催化剂的覆层时，发现含铂氧化铝以30微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在，而含铈氧化铝以40微米平均颗粒直径的形式分散存在。此催化剂每升含有 100克氧化铝、50克氧化铈、1.0克铂和 0.2克铈。

对比例12

按照对比例8 的程序得到成品催化剂，只是在混合粉末过程中还结合进75克氧化铈。

当用实例8 的同样方法检验此催化剂的覆层时，发现铂以 1微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在，而未发现超过 0.5微米直径的颗粒形式分散存在的铈。此催化剂每升含有 100克氧化铝、50克氧化铈、1.0克铂和0.2 克铈。

实例26

按照实例15的程序来试验实例16到25和对比例9 到12的催化剂在经电炉老化处理后的催化性能和经发动机上进行耐用性试验后的催化性能。评定条件如下：将催化剂进口气温维持在 450℃，将空间速度调节至 90,000/小时。空气- 燃料比由外部控制以 ± 0.5 A/F 1.0 赫的波动条件使其由15.1连续变到14.1，与此同时，同时分析催化剂进口气体和催化剂出口气体。由进口和出口的气体分析数据计算每种催化剂的CO、HC和NO的净化率，并将其对空气- 燃料比作图。将交点定义为CO净化曲线和NO净化曲线之间的交叉点处的净化比值。用交点和在交点处的空气燃料比的条件下的HC净化率作为三种特性的评定标准。结果分别示于表7 和表8 。

表 7 在电炉中老化处理后催化剂的评定

催化剂	三种性能		在低温下的净化性能		
	交 点		CO净化温度	HC净化温度	NO净化温度
	CO,NO 净化率(%)	HC 净化率 (%)	T ₅₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₅₀ (°C)
实 例 16	88	87	386	390	385
17	80	81	403	407	400
18	83	83	395	400	392
19	87	86	388	393	386
20	89	88	385	388	383
21	94	96	370	375	366
22	93	94	373	377	370
23	91	94	375	379	373
24	89	89	382	385	380
25	86	86	390	395	388
对比例 9	51	60	443	447	441
10	63	68	427	430	426
11	65	72	420	425	418
12	49	58	445	449	444

表 8 发动机运行试验后催化性能的评定

催化剂	三种性能		在低温下的净化性能		
	交 点		CO净化温度	HC净化温度	NO净化温度
	CO,NO 净化率(%)	HC 净化率(%)	T ₅₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₅₀ (°C)
实 例 16	87	93	356	360	350
17	80	90	365	370	360
18	83	92	361	365	355
19	86	93	358	363	351
20	87	93	357	363	352
21	94	98	340	345	334
22	92	97	342	346	335
23	93	97	344	349	339
24	89	94	353	358	347
25	85	91	360	364	354
对比例 9	73	83	393	401	390
10	75	85	393	400	389
11	77	86	382	390	376
12	70	81	395	403	390

从表7和8可以清楚地看出：按本发明设想的高比率沉积有铂和/或铈的难熔无机氧化物和以平均颗粒直径0.5到20微米范围颗粒形式分散存在的实例16到25的催化剂总是比贵金属以普通状态沉积和分散的对比例9的催化剂表现出较好的催化性能。铂以不少于30%（重量）的比率和铈以不少于20%（重量）的比率沉积的对比例10的催化剂，以及铂和铈的沉积率虽均落入本发明设想的范围内，但以超过30微米直径的颗粒形式分散存在的对比例11的催化剂，和在难熔无机氧化物上无铂沉积的对比例12的催化剂总是表现出较差的性能。

以氧化铝改性的氧化铈作为氧化铈使用的实例21到23的催化剂表现出更加好的性能。

实例27

把比表面积为100克平方米/克的活性氧化铝7.5克与含1.5克铂的二硝基二氨合铂的硝酸盐水溶液和含0.3克铈的硝酸铈水溶液相互混合，彻底干燥生成的混合物，然后在400℃空气中煅烧此干燥的混合物2小时，制得含16.1%（重量）铂和3.2%（重量）铈的氧化铝粉末。

将上述活性氧化铝139克和含有铂和铈的上述氧化铝粉末在球磨机中湿磨20小时以制备涂覆用的含水稀浆。将实例8所用的同样单块载体浸入涂覆用的含水稀浆中，从稀浆中取出，然后用压缩空气去除微孔内过剩的稀浆和吹通所有粘附着稀浆的微孔。然后将湿载体在130℃下煅烧3小时，得到成品催化剂。

当用实例8所用的同样方法来检验此催化剂的覆层时，发现含有铂和铈的氧化铝以4微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。此催化剂每升含有100克氧化铝、1.0克铂和0.2克铈。

对比例13

把实例27所用的同样活性氧化铝150克与含1.5克铂的二硝基二氨合

铂的硝酸盐水溶液和硝酸铈水溶液的混合液互相混合，彻底干燥生成的混合物，然后在 400℃空气中煅烧此干燥的混合物 2小时，制得含0.99%（重量）铂和 0.2%（重量）铈的氧化铝粉末。用前面提到的含铂和铈的氧化铝粉末，按照实例27的程序，得到成品催化剂。

当用实例8 的同样方法检验此催化剂的覆层时，没有发现以超过 0.5微米直径的颗粒形式分散存在的含有铂和铈的氧化铝。此催化剂每升含有 100克氧化铝、 1.0克铂和 0.2克铈。

实例28

按照实例27的程序得到成品催化剂，只是用氯化铂水溶液代替二硝基二氨合铂的硝酸盐水溶液。含有铂和铈的氧化铝上已沉积了16.4%（重量）铂和3.1%（重量）铈。

当用实例8 同样方法检验此催化剂的覆层时，发现含有铂和铈的氧化铝以 7微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在，此催化剂每升含有 100 克氧化铝、 1.0克铂和 0.2克铈。

实例29

按照实例27的程序得到成品催化剂，只是用氯化铈水溶液代替硝酸铈水溶液。所用的含铂和铈的氧化铝上已沉积了16.1%（重量）铂和 3.3%（重量）铈。

当用实例8 的同样方法检验此催化剂的覆层时，发现含铂和铈的氧化铝以5 微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在，此催化剂每升含100克氧化铝、1.0 克铂和 0.2克铈。

实例30

把比表面积为 120平方米/ 克的活性氧化铝 7.5克与含铂1.0 克的二硝基二氨合铂的硝酸盐水溶液和含 0.3克铈的硝酸铈水溶液的混合液互相混合，彻底干燥生成的混合物，然后在 400℃空气中煅烧此干燥混合物 2小时，制得含11.4%（重量）铂和 3.4%（重量）铈的氧化铝粉末。

按照实例27的程序得到成品催化剂，只是用上述含有铂和铈的氧化铝代替含16.1%（重量）铂和 3.2%（重量）铈的氧化铝粉末。

当用EPMA检验此催化剂覆层时，发现含铂和铈的氧化铝以 5微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。此催化剂每升含 100克氧化铝、0.67克铂和 0.2克铈。

实例31

按照实例27的程序得到成品催化剂，只是用实例13所用的同样金属单块载体代替堇青石单块载体。在此情况下所用的含铂和铈的氧化铝含有16.3%（重量）铂和 3.2%（重量）铈。

当用实例8 的同样方法检验此催化剂的覆层时，发现含铂和铈的氧化铝以 4微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。此催化剂每升含有 100克氧化铝、 1.0克铂和 0.2克铈。

实例32

把实例27中所用的同样活性氧化铝 139克置球磨机中湿磨13小时，制得含水稀浆。把此含水稀浆和实例27中的含16.1%（重量）铂和3.2%（重量）铈的同样氧化铝粉末置球磨机中湿磨 7小时，制得涂覆用的含水稀浆。用此涂覆稀浆按照实例27的程序制得成品催化剂。

当用实例8 的同样方法检验此催化剂的覆层时，发现含铂和铈的氧化铝以15微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。此催化剂每升含有 100克氧化铝、 1.0克铂和 0.2克铈。

实例33

对实例27到32和对比例13的催化剂按与实例15同样的方法，在电炉中老化处理后进行催化性能试验，以及在发动机进行耐用性试验后，进行催化活性试验。结果分别示于表9 和表10。

表 9 在电炉中老化处理后对催化性能的评定

催化剂	在低温度下的净化性能		
	CO净化温度 T_{50} (°C)	HC净化温度 T_{50} (°C)	NO净化温度 T_{50} (°C)
实 例27	385	390	382
实 例28	390	394	388
实 例29	388	392	385
实 例30	395	399	392
实 例31	386	390	382
实 例32	393	397	390
对比例13	465	468	465

表 10 发动机运行试验后对催化性能的评定

催化剂	在低温度下的净化性能		
	CO净化温度 T_{50} (°C)	HC净化温度 T_{50} (°C)	NO净化温度 T_{50} (°C)
实 例27	364	370	359
实 例28	369	375	364
实 例29	367	374	361
实 例30	375	382	370
实 例31	363	369	357
实 例32	373	380	368
对比例13	440	447	436

从表9 和表10可以清楚地看出，使用按照本发明设想的高比率沉积

铂和铈的难溶无机氧化物的实例27到32的催化剂，在以 0.5到20微米范围的平均颗粒直径的颗粒形式分散存在时，要比贵金属以通常状态沉积的对比例13的催化剂表现出好得多的催化性能。

实例34

按照实例27的程序得到成品催化剂，只是除用 139克活性氧化铝和含有铂和铈的氧化铝粉末之外，还加入了市售的氧化铈粉末（日产稀有元素有限公司生产）75克。

当用实例8 的同样方法检验此催化剂的覆层时，发现含铂和铈的氧化铝以 4微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。此催化剂每升含有 100克氧化铝、50克氧化铈、 1.0克铂和 0.2克铈。

对比例14

按照实例34的程序得到成品催化剂，只是除用对比例13所得到的含铂和铈的氧化铝粉末外，还加入了实例34中所用相同的市售氧化铈粉末 75克。

当用实例8 的同样方法检验此催化剂覆层时，皆没有发现直径超过 0.5微米的颗粒形式分散存在的铂或铈。此催化剂每升含有 100克氧化铝、50克氧化铈、 1.0克铂和 0.2克铈。

实例35

按照实例34的程序得到成品催化剂，只是用氯化铂水溶液代替二硝基二氨合铂的硝酸盐水溶液。在此种情况下所用的含铂和铈的氧化铝含有16.0%（重量）铂和 3.3%（重量）铈。

当用实例8 的同样方法检验此催化剂的覆层时，发现含铂和铈的氧化铝以 7微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。此催化剂每升含有 100克氧化铝、50克氧化铈、 1.0克铂和 0.2克铈。

实例36

按照实例34的程序得到成品催化剂，只是用氯化铈水溶液代替硝酸

铈水溶液。在此种情况下所用的含铂和铈的氧化铝含有16.1%（重量）铂和 3.1%（重量）铈。

当用实例8 的同样方法检验此催化剂覆层时，发现含铂和铈的氧化铝以 5微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。此催化剂每升含有100克氧化铝，50克氧化铈、 1.0克铂和 0.2克铈。

实例37

按照实例34的程序得到成品催化剂，只是用实例30所得到的同样含铂和铈的氧化铝代替含16.1%（重量）铂和 3.2%（重量）铈的含铈氧化铝粉末。

当用实例8 的同样方法检验此催化剂的覆层时，发现含铂和铈的氧化铝以 5微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。此催化剂每升含有100克氧化铝、50克氧化铈、0.67克铂和 0.2克铈。

实例38

按照实例34的程序得到成品催化剂，只是用与实例13所用的同样金属单块载体代替堇青石单块载体。

当用实例8 的同样方法检验此催化剂的覆层时，发现含铂和铈的氧化铝以 4微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。此催化剂每升含100克氧化铝、50克氧化铈、 1.0克铂和 0.2克铈。

实例39

按照实例34的程序得到成品催化剂，只是用实例21的同样氧化铝改性的氧化铈75克代替市售的氧化铈粉末。

当用如实例8 的同样方法检验该催化剂的覆层时，发现含铂和铈的氧化铝粉末以 6微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。此催化剂每升含有 100克氧化铝、50克氧化铝改性的氧化铈（原子比Ce/Al=5）、1.0克铂和 0.2克铈。

实例40

按照实例34的程序得到成品催化剂，只是用实例22的同样氧化铝改性的氧化铈75克代替市售的氧化铈粉末。

当用实例8 的同样方法检验此催化剂的覆层时，发现含铂和铈的氧化铝以 6微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。此催化剂每升含有 100克氧化铝、50克氧化铝改性的氧化铈（原子比Ce/Al=8）、1.0 克铂和 0.2克铈。

实例41

按照实例34的程序得到成品催化剂，只是用如实例23中所用的同样氧化铝改性的氧化铈75克代替市售的氧化铈粉末。

当用实例8 的同样方法检验该催化剂的覆层时，发现含铂和铈的氧化铝以 6微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。此催化剂每升含有 100克氧化铝、50克氧化铝改性的氧化铈（原子比Ce/Al=5），1.0 克铂和 0.2克铈。

实例42

把实例34中所用的同样活性氧化铝 139克和市售氧化铈75克置球磨机中湿磨13小时以制备含水稀浆。将此含水稀浆和实例34所制备的含 16.1%（重量）铂和 3.2%（重量）铈的氧化铝粉末置于球磨机中湿磨 7 小时，制备涂覆用的含水稀浆。用上述涂覆稀浆按照实例34的程序制得成品催化剂。

当用实例8 的同样方法检验此催化剂的覆层时，发现含铂和铈的氧化铝以15微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。此催化剂每升含有 100克氧化铝、50克氧化铈、 1.0克铂和 0.2克铈。

实例43

把实例34到42和对比例14的催化剂，分别按照实例15的方法，在电炉中老化处理后，测试其催化性能，并在发动机上进行耐用性试验后测试其催化活性。结果示于表11和表12。

表 11 在电炉中老化处理后催化性能的评定

催化剂	三种性能		在低温下的净化性能		
	交 点		CO净化温度	HC净化温度	NO净化温度
	CO,NO 净化率(%)	HC 净化率(%)	T ₅₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₅₀ (°C)
实 例 34	90	91	380	385	377
35	88	88	384	390	381
36	89	90	382	388	378
37	85	86	390	396	388
38	91	92	379	385	376
39	94	96	370	375	367
40	92	93	373	378	370
41	92	93	372	376	368
42	87	88	390	395	387
对比例 14	51	60	443	447	441

表 12 发动机运行试验后催化性能的评定

催化剂	三种性能		在低温下的净化性能		
	交 点		CO净化温度	HC净化温度	NO净化温度
	CO,NO 净化率(%)	HC 净化率(%)	T ₅₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₅₀ (°C)
实 例 34	90	95	348	353	341
35	87	93	354	360	348
36	88	93	352	358	345
37	85	90	360	366	354
38	91	96	347	353	340
39	95	97	340	345	334
40	93	96	342	348	336
41	93	96	342	347	335
42	86	92	358	362	351
对比例 14	73	83	393	401	390

从表11和表12可以清楚地看出，使用按照本发明设想的高比率沉积铂和铈的难溶无机氧化物的实例34到42的催化剂，在以0.5到20微米范围的平均颗粒直径的颗粒形式分散存在时，与贵金属以通常状态沉积的对比例14的催化剂相比，总是表现出较好的性能。特别是用氧化铝改性的氧化物作为氧化铈的实例36到41的催化剂表现出显著令人满意的性能。

实例44

把含1.5克铂的二硝基二氨合铂的硝酸盐水溶液与具有比表面积为60平方米/克且平均颗粒直径为200埃的氧化铈7.5克（第一稀有元素化学有限公司生产）相混合，将生成的混合物在120℃下干燥过夜，然后在400℃空气中煅烧此干燥的混合物2小时，制得含16.7%（重量）铂的氧化铈粉末。

将含0.3克铈的硝酸铈水溶液和与上述相同的氧化铈3克相混合，在120℃下将生成的混合物干燥过夜，然后在400℃空气中煅烧此干燥的混合物2小时，制得含9%（重量）铈的氧化铈粉末。

用作涂覆的含水稀浆的制备方法如下：将含铂氧化铈粉末和含铈氧化铈粉末分别置于研钵中研磨，直到其平均颗粒直径为20微米为止，然后将其与比表面积为100平方米/克的活性氧化铝130克相混合，并在球磨机中湿磨此混合物20小时。

将实例8中所用的同样单块载体浸入此含水的涂覆稀浆，然后从稀浆中取出载体，再用压缩空气吹此湿载体以便吹通粘附稀浆的载体中的所有微孔，然后在130℃干燥此载体3小时，藉此制得成品催化剂。

当用实例8的同样方法检验此催化剂的覆层时，发现含铂氧化铈和含铈氧化铈皆以7微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。此催化剂每

片载体含有0.065 克铂和 0.013克铑。

实例45

把含 1.5克钯的硝酸钯水溶液与实例44中所用的相同氧化锆 7.5克相混合，在 120℃下干燥此混合物过夜，然后在 400℃空气中煅烧此干燥的混合物 2小时，制得含16.7%（重量）钯的氧化锆粉末。

按照实例44的程序得到成品催化剂，只是用上述含钯氧化锆粉末代替含铂氧化锆粉末。

当用实例8 的同样方法检验此催化剂覆层时，发现含钯氧化锆以5微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在，含铑氧化锆以 6微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。此催化剂每片载体含有 0.065克钯和0.013克铑。

实例46

把实例44所用的同样氧化锆 7.5克与含 0.9克铂的氯化铂水溶液和含 0.6克钯的氯化钯水溶液的混合液相混合，在 120℃下干燥所获的混合物过夜，然后在 400℃空气中煅烧此干燥的混合物 2小时，制得含 5%（重量）钯的氧化锆粉末。

按照实例44的程序得到成品催化剂，只是用上述含铂和铑的氧化锆粉末代替含钯的氧化锆粉末。

当用实例8 的同样方法检验此催化剂的覆层时，发现含铂和含钯的氧化锆以13微米平均颗粒直径的颗粒形式，而含铑氧化锆以 5微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。此催化剂每片载体含有 0.039克铂，0.026克钯和 0.013克铑。

实例47

按照实例44的程序得到成品催化剂，只是用比表面积为90平方米/克且平均颗粒直径为 150埃的氧化锆（第一稀有元素化学有限公司生产）代替实例44的氧化锆。

当用实例8 的同样方法检验此催化剂的覆层时，发现含铂氧化锆以2微米平均颗粒直径的颗粒形式分散，而含铈氧化锆以6微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。此催化剂的每片载体含有0.065克铂和0.013克铈。

实例48

按照实例44的程序得到成品催化剂，只是用如实例13所用的同样金属单块载体代替实例44的堇青石单块载体。

当用如实例8 的同样方法检验此催化剂的覆层时，发现含铂氧化锆以6微米平均颗粒直径的颗粒形式分散，而含铈氧化锆以7微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。此催化剂的每片载体含有0.065克铂和0.013克铈。

实例49

把硝酸铈 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 25.2克和硝酸铁 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 10.1克溶于100克纯水中，把生成的水溶液与比表面积为100平方米/克的活性氧化铝127克相混合，在120℃下干燥所获的混合物过夜，然后在700℃空气中煅烧此干燥的混合物1小时，制得含 CeO_2 和 Fe_2O_3 的氧化铝粉末。

按照实例44的程序得到成品催化剂，只是用上述含 CeO_2 和 Fe_2O_3 的氧化铝代替实例44的139克活性氧化铝。

当用实例8 的同样方法检验此催化剂的覆层时，发现含铂氧化锆和含铈氧化锆皆以5微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。此催化剂的每片载体含有0.065克铂和0.013克铈。

对比例15

通过湿磨实例44中比表面积为100平方米/克的同样活性氧化铝150克，制得涂覆用的含水稀浆。

成品催化剂的制法如下：用含 6.5克氧化铝的含水稀浆涂覆实例44的同样堇青石的单块载体，将涂覆有活性氧化铝的载体浸入二硝基二氨合铂的硝酸盐水溶液和硝酸铈水溶液的混合液中，用压缩空气吹湿的载体以去除多余的水溶液，在 130℃下干燥此湿载体 3小时，然后在400℃空气中煅烧此干燥的载体 2小时，得到成品催化剂。

当用实例8 的同样方法检验此催化剂的覆层时，既未发现铂也未发现铈以超过 0.5微米直径的颗粒形式分散存在，此催化剂的每片载体含有 0.065克铂和 0.013克铈。

对比例16

通过湿磨实例44中具有比表面积为60平方米/克且平均颗粒直径为200埃的同样氧化锆 150克，以制备涂覆用的含水稀浆。

用含 6.5克氧化锆的含水稀浆涂实例44的同样堇青石单块载体，并按照对比例15的程序在涂覆有氧化锆的载体上沉积铂和铈，制得成品催化剂。

当用实例8 的同样方法检验此催化剂的覆层时，发现既无铂又无铈以超过 0.5微米直径的颗粒形式分散存在。此催化剂的每片载体含有 0.065克铂和 0.013克铈。

实例50

将实例44到49和对比例15和16的催化剂，按照实例15的方法，在电炉中进行老化处理后，检验其催化性能，并在发动机上进行耐用性试验后检验其催化活性。结果见表13和表14。

表 13 在电炉中老化处理后催化性能的评定

催化剂	在低温度下的净化性能		
	CO净化温度 T_{50} (°C)	HC净化温度 T_{50} (°C)	NO净化温度 T_{50} (°C)
实 例44	383	388	381
实 例45	375	381	374
实 例46	377	384	375
实 例47	381	386	379
实 例48	380	386	378
实 例49	378	385	375
对比例15	456	460	455
对比例16	463	468	462

表 14 发动机运行试验后催化性能的评定

催化剂	在低温度下的净化性能		
	CO净化温度 T_{50} (°C)	HC净化温度 T_{50} (°C)	NO净化温度 T_{50} (°C)
实 例44	360	366	352
实 例45	375	382	369
实 例46	370	376	365
实 例47	361	365	353
实 例48	358	363	350
实 例49	362	368	354
对比例15	438	455	453
对比例16	442	450	440

实例 51

按照实例44的程序得到成品催化剂，只是除用实例44的含铂氧化锆粉末、含铈氧化锆粉末和 139克活性氧化铝之外，加用75克市售氧化锆粉末（日产稀土元素有限公司生产）。当用实例8 的同样方法检验此催化剂的覆层时，发现含铂氧化锆和含铈氧化锆两者均以 7微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。此催化剂的每片载体含有 0.065克铂和 0.013克铈。

实例 52

把含 1.5克钼的硝酸钼水溶液与实例51所用的同样氧化锆 7.5克相混合，在 120℃下干燥所获的混合物过夜，然后在 400℃空气中煅烧此干燥的混合物 2小时，制得含钼16.7%（重量）的氧化锆粉末。

按照实例51的程序得到成品催化剂，只是用上述含钼氧化锆粉末代替实例51的含铂氧化锆粉末。当用实例8 的同样方法检验此催化剂的覆层时，发现含钼氧化锆以 5微米平均颗粒直径的颗粒形式分散，而含铈氧化锆则以 6微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。此催化剂的每片载体含有 0.065克钼和 0.013克铈。

实例 53

把实例51所用的同样氧化锆 7.5克与含铂 0.9克的氯化铂水溶液和含钼 0.6克的氯化钼水溶液的混合液相混合，在 120℃下干燥所获的混合物，然后在 400℃空气中煅烧此干燥的混合物 2小时，制得含铂10%（重量）和含钼 6.7%（重量）的氧化锆粉末。

按照实例51的程序得到成品催化剂，只是用上述含铂和钼的氧化锆粉末代替含铂的氧化锆粉末。

当用实例8 的同样方法检验此催化剂的覆层时，发现含铂和钼的氧化锆粉末以13微米平均颗粒直径的颗粒形式分散，而含铈的氧化锆以 5微米平均颗粒形式分散存在。此催化剂的每片载体含有 0.039克铂、

0.026克钨和 0.013克铈。

实例 54

按照实例51的程序得到成品催化剂，只是用比表面积为 90 平方米 / 克且平均颗粒直径为 150埃的氧化锆（第一稀有元素化学有限公司生产）代替实例51的氧化锆。

当用实例8 的同样方法检验此催化剂的覆层时，发现含铂氧化锆以 0.5微米平均颗粒直径的颗粒形式分散而含铈氧化锆以 1微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。

实例 55

按照实例51的程序得到成品催化剂，只是用实例13所用的同样金属单块载体代替实例51的堇青石单块载体。

当用实例8 的同样方法检验此催化剂的覆层时，发现含铂氧化锆以 6微米平均颗粒直径的颗粒形式分散，而含铈氧化锆以 7微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。此催化剂的每片载体含有 0.065克铂和 0.013 克铈。

实例 56

把25.2克硝酸铈 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 和10.1克硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 溶于 100克纯水中，把所获的溶液与比表面积为 100平方米 / 克的活性氧化铝 127克相混合，在 120℃下干燥所获的混合物过夜，然后在 700℃空气中煅烧此干燥的混合物 1小时，制得含 CeO_2 和 Fe_2O_3 的氧化铝粉末。

按照实例51的程序得到成品催化剂，只是用上述含 CeO_2 和 Fe_2O_3 的氧化铝代替实例51的 139克活性氧化铝。

当用实例8 的同样方法检验此催化剂的覆层时，发现含铂氧化锆和含铈氧化锆皆以 5微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。此催化剂的每片载体含有 0.065克铂和 0.013克铈。

实例57

按照实例51的程序得到成品催化剂，只是用实例21的同样氧化铝改性的氧化铈75克代替实例51的市售氧化铈粉末。

当用实例8 的同样方法检验此催化剂的覆层时，发现含铂氧化铈和含铈氧化铈两者均以 3微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。此催化剂的每片载体含有 0.065克铂和 0.013克铈。

实例58

按照实例51的程序得到成品催化剂，只是用实例22的同样氧化铝改性的氧化铈75克代替实例51的市售氧化铈粉末。

当用实例8 的同样方法检验此催化剂的覆层时，发现含铂氧化铈和含铈氧化铈两者均以 6微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。此催化剂的每片载体含有 0.065克铂和 0.013克铈。

实例59

按照实例51的程序得到成品催化剂，只是用实例23的同样氧化铝改性的氧化铈75克代替实例51的市售氧化铈粉末。

当用实例8 的同样方法检验此催化剂的覆层时，发现含铂氧化铈和含铈氧化铈两者均以 1微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。此催化剂的每片载体含有 0.065克铂和 0.013克铈。

对比例17

将实例51中所用的比表面积为 100平方米/ 克的同样活性氧化铝 150克和市售氧化铈粉末75克置于球磨机中湿磨20小时，制得涂覆用的含水稀浆。

成品催化剂的制法如下：用此涂覆含水稀浆来涂覆实例51所得到的同样堇青石单块载体，将用活性氧化铝和氧化铈涂覆的载体浸入二硝基二氨合铂的硝酸盐水溶液和硝酸铈水溶液的混合液中，从混合液中取出

载体，用压缩空气吹去多余的溶液，在 130℃ 下干燥此湿载体 3 小时，然后在 400℃ 空气中煅烧此干燥的载体 2 小时。

当用实例 8 的同样方法检验此催化剂的覆层时，皆未发现超过 0.5 微米颗粒形式分散的铂或铑。此催化剂的每片载体含有 0.065 克铂和 0.013 克铑。

对比例 18

将 150 克比表面积为 60 平方米/克，且平均颗粒直径为 200 埃的同样氧化锆，和 75 克市售氧化铈粉末置于球磨机中湿磨 20 小时，制得涂覆用的含水稀浆。

用涂覆用的含水稀浆涂覆实例 51 中所用的同样堇青石单块载体，并按对比例 17 的程序在涂覆有氧化锆和氧化铈的载体上，沉积铂和铑，制得成品催化剂。

当用实例 8 的同样方法检验此催化剂的覆层时，既未发现铂也未发现铑以超过 0.5 微米直径颗粒形式分散存在。此催化剂的每片载体含有 0.065 克铂和 0.013 克铑。

实例 60

实例 15 同样方法检验实例 51 到 59 和对比例 17 和 18 的催化剂在电炉中老化处理后的催化性能，和在发动机上进行耐用性试验后的催化活性。结果示于表 15 和表 16。

表 15 在电炉中老化处理后催化性能的评定

催化剂	三种性能		在低温下的净化性能		
	交 点		CO净化温度	HC净化温度	NO净化温度
	CO,NO 净化率(%)	HC 净化率(%)	T ₅₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₅₀ (°C)
实 例 51	88	89	380	385	377
52	90	91	374	380	370
53	88	90	378	384	375
54	87	89	381	385	376
55	88	90	377	381	374
56	86	88	385	390	382
57	93	94	367	372	365
58	92	93	369	373	365
59	91	93	370	375	367
对比例 17	61	66	445	449	443
18	58	63	450	455	448

表 16 发动机运行试验后催化性能的评定

催化剂	三种性能		在低温下的净化性能		
	交 点		CO净化温度	HC净化温度	NO净化温度
	CO,NO 净化率(%)	HC 净化率(%)	T ₅₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₅₀ (°C)
实 例 51	86	92	355	360	349
52	83	90	365	372	360
53	85	92	362	370	355
54	86	93	352	358	345
55	87	93	356	362	349
56	88	94	353	359	345
57	94	98	340	345	333
58	92	97	344	350	336
59	92	96	343	348	335
对比例 17	70	81	395	402	390
18	65	76	401	410	395

从表15和表16可以清楚地看出，使用按照本发明设想的高比率沉积铂、钯和铑的氧化锆粉末的实例51到59的催化剂，在以 0.5微米到20微米平均颗粒直径聚结的颗粒形式分散存在时总是比对比例17和18的催化剂表现出较好的催化性能，采用氧化铝改性的氧化铈的实例57到59的催化剂表现出更加好的性能。

实例61

把比表面积为60平方米/克且平均颗粒直径为 200埃的氧化锆（第一稀有元素化学有限公司生产） 7.5克，与含铂 1.5克的二硝基二氨合铂的硝酸盐水溶液和含铂 0.3克的硝酸铑水溶液的混合液相混合，在 120℃下干燥一整夜上述混合物，然后在 400℃空气中煅烧此干燥的混合物 2小时，制得含16.1%（重量）铂和 3.2%（重量）铑的氧化锆粉末。

在研钵中研磨含铂和铑的氧化锆粉末，直到形成平均颗粒直径约为20微米的聚结颗粒为止，将研磨过的粉末与比表面积为 100平方米/克的活性氧化铝 139克混合，然后在球磨机中湿磨所获的混合物20小时，制得涂覆用的含水稀浆。

成品催化剂的制法如下：将实例8 所用的同样单块载体浸入此涂覆用的含水稀浆中，从稀浆中取出，用压缩空气吹此湿载体，以吹通在载体中有粘附稀浆的所有微孔，在 130℃下干燥此涂覆的载体3 小时。

当用实例8 的同样方法检验此催化剂的覆层时，发现含铂和铑的氧化锆以 7微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。此催化剂的每片载体含有 0.065克铂和 0.013克铑。

实例62

把实例1 所用的同样氧化锆 7.5克与含 1.5克钯的硝酸钯水溶液和含 0.3克铑的硝酸铑水溶液的混合液相混合，在 120℃下干燥所获的混

合物过夜，然后在 400℃空气中煅烧此干燥的混合物 2小时，制得含 16.1%（重量）钨和 3.2%（重量）铈的氧化锆粉末。

按照实例61的程序得到成品催化剂，只是用上述含钨和铈的氧化锆粉末代替实例61的含铂和铈的氧化锆粉末。

当用实例8 的同样方法检验此催化剂的覆层时，发现含铂和铈的氧化锆以 3微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。此催化剂的每片载体含有 0.065克钨和 0.013克铈。

实例63

把实例61所用的同样氧化锆 7.5克，与含 0.9克铂的氯化物水溶液、含 0.6克钨的氯化钨水溶液和含 0.3克铈的硝酸铈水溶液的混合液相混合，在 120℃下干燥所获的混合物一整夜，然后在 400℃空气中煅烧此干燥混合物 2小时，制得含 9.7%（重量）铂、 6.5%（重量）钨和 3.2%（重量）铈的氧化锆粉末。

按照实例61的程序得到成品催化剂，只是用上述含铂、钨和铈的氧化锆粉末代替实例61的含铂和铈的氧化锆。

当用实例8 的同样方法检验此催化剂的覆层时，发现含铂、钨和铈的氧化锆粉末以13微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。此催化剂的每片载体含有 0.093克铂、 0.026克钨和 0.013克铈。

实例64

按照实例61的程序得到成品催化剂，只是用比表面积为90平方米/克和平均颗粒直径为 150埃的氧化锆（第一稀有元素化学有限公司生产）代替实例61的氧化锆。

当用实例8 的同样方法检验此催化剂的覆层时，发现含铂和铈的氧化锆以 2微米的平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。催化剂的每片载体含有 0.065克铂和 0.013克铈。

实例65

按照实例61的程序得到成品催化剂，只是用实例13所用的同样金属载体代替实例61的堇青石的单块载体。

当用实例8 的同样方法检验此催化剂的覆层时，发现含铂和铈的氧化锆以 6微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。此催化剂的每片载体含有 0.065克铂和 0.013克铈。

实例66

把25.2克硝酸铈 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 和10.1克硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 溶于 100克纯水中，将所获溶液与比表面积为 100平方米/克的活性氧化铝 127克相混合，在 120℃下干燥所获的混合物过夜，然后在 700℃空气中煅烧此干燥的混合物 1小时，得到含 CeO_2 和 Fe_2O_3 的氧化铝粉末。

按照实例61的程序制得成品催化剂，只是用上述含 CeO_2 和 Fe_2O_3 的氧化铝代替实例61的 139克活性氧化铝。

当用实例8 的同样方法检验此催化剂的覆层时，发现含铂和铈的氧化锆以 5微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。此催化剂的每片载体含有 0.065克铂和 0.013克铈。

对比例19

将实例61所用的比表面积为 100平方米/克的同样活性氧化铝150克置于球磨机中湿磨20小时，制得涂覆用的含水稀浆。

成品催化剂的制法如下：按照实例61的同样方法用含 6.5克氧化铝的上述含水涂覆稀浆来涂覆同样的堇青石单块载体，将活性氧化铝涂覆过的载体浸入二硝基二氨合铂的硝酸盐水溶液和硝酸铈水溶液的混合液中，从混合液中取出载体，用压缩空气吹去湿载体上过剩的水溶液，将湿载体在 130℃下干燥 3小时，然后在 400℃空气中煅烧此干燥的载体 2小时。

当用实例8 的同样方法检验此催化剂的覆层时，既未发现铂也未发

现铈以超过 0.5微米直径的颗粒形式分散存在。此催化剂的每片载体含有 0.065克铂和 0.013克铈。

对比例20

将实例61所用的比面积为60平方米/克和平均颗粒直径为200埃的同样氧化锆 150克置于球磨机中湿磨 2小时，制得涂覆用的含水稀浆。

用含 6.5克氧化锆的上述涂覆用的含水稀浆，按照实例61的同样方式涂覆堇青石的单块载体，并按照对比例19的同样方式沉积铂和铈于以氧化锆涂覆的载体上，由此制得成品催化剂。

当用实例8 的同样方法检验此催化剂的覆层时，既未发现铂也未发现铈以超过 0.5微米直径的颗粒形式分散存在。此催化剂的每片载体含有 0.065克铂和 0.013克铈。

实例67

将实例61到66和对比例19和20的催化剂，按照实例15的方法，在电炉中老化处理后测试其催化性能，并在发动机上进行耐用性试验后，试验其催化活性。结果示于表17和表18。

表 17 在电炉中老化处理后催化性能的评定

催化剂	在低温下的净化性能		
	CO净化温度 T_{50} (°C)	HC净化温度 T_{50} (°C)	NO净化温度 T_{50} (°C)
实 例61	375	381	372
实 例62	370	376	368
实 例63	372	378	370
实 例64	374	380	372
实 例65	373	379	372
实 例66	376	382	372
对比例19	456	460	455
对比例20	463	468	462

表 18 发动机运行试验后催化性能的评定

催化剂	在低温下的净化性能		
	CO净化温度 T_{50} (°C)	HC净化温度 T_{50} (°C)	NO净化温度 T_{50} (°C)
实 例61	354	360	347
实 例62	365	372	359
实 例63	363	370	356
实 例64	355	360	347
实 例65	352	358	344
实 例66	355	361	347
对比例19	438	445	435
对比例20	442	450	440

从表17和表18可以清楚地看出，按照本发明所设想的高比率沉积铂、钯和铈的氧化锆粉末，在涂层中以 0.1到20微米范围的平均颗粒直径的颗粒形式分布存在的实例61到66的催化剂总是比贵金属以普通状态沉积的对比例19和20的催化剂表现出较好的催化性能。

实例68

按照实例61的程序得到成品催化剂，只是除用实例61的含铂和铈的氧化锆粉末和 139克活性氧化铝外，另加入市售氧化铈（日产稀土元素有限公司生产）75克。当用实例8 的同样方法检验出催化剂的覆层时，发现含铂和铈的氧化锆以 7微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。催化剂的每片载体含有 0.065克铂和 0.013克铈。

实例69

把实例68所用的同样氧化锆 7.5克与含钯 1.5克的硝酸钯水溶液和

含铈 0.3克的硝酸铈水溶液的混合液相混合，在 120℃下干燥所获的混合物过夜，然后在 400℃空气中煅烧此干燥混合物 2小时，制得含16.1%（重量）钨和 3.2%（重量）铈的氧化锆粉末。

按照实例68的程序得到成品催化剂，只是用上述含钨和铈的氧化锆粉末代替实例68含铂和铈的氧化锆粉末。

当用实例8 的同样方法检验此催化剂的覆层时，发现含钨和铈的氧化锆以 3微米的平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。此催化剂的每片载体含有 0.065克钨和 0.013克铈。

实例70

把实例68所用的同样氧化锆 7.5克与含铂 0.9克的氯化铂水溶液、和含钨 0.6克的氯化钨水溶液和含铈 0.3克的硝酸铈水溶液的混合液相混合，在 120℃下干燥所获的混合物过夜，然后在 400℃空气中煅烧此干燥混合物 2小时，制得含 9.7%（重量）铂、 6.5%（重量）钨和 3.2%（重量）铈的氧化锆粉末。

按照实例68的程序得到成品催化剂，只是用上述含铂、钨和铈的氧化锆粉末代替实例68的含铂和铈的氧化锆粉末。

按照实例8 的同样方法检验此催化剂的覆层时，发现含铂、钨和铈的氧化锆以13微米的平均颗粒直径的颗粒分散存在。此催化剂的每片载体含 0.039克铂、 0.026克钨和 0.013克铈。

实例71

按照实例68的程序得到成品催化剂，只是用比表面积为90平方米/克和平均颗粒直径为 150埃的氧化锆（第一稀有元素化学有限公司生产）代替实例68的氧化锆。

当用实例8 的同样方法检验此催化剂的覆层时，发现含铂和铈的氧化锆以 2微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。此催化剂的每片载体含有 0.065克铂和 0.013克铈。

实例72

按照实例68的程序得到成品催化剂，只是用实例18所用的同样金属单块载体代替实例68的蓝青石单块载体。

当用实例8的同样方法检验此催化剂的覆层时，发现含铂和铈的氧化锆以6微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。此催化剂的每片载体含有0.065克铂和0.013克铈。

实例73

把25.2克硝酸铈 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 和10.1克硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 溶于100克纯水中，将所获的溶液与比表面积为100平方米/克的活性氧化铝127克相混合，在120℃下干燥此混合物一整夜，然后在700℃空气中煅烧此干燥混合物1小时，得到含 CeO_2 和 Fe_2O_3 的氧化铝粉末。

按照实例65的程序得到成品催化剂，只是用上述含 CeO_2 和 Fe_2O_3 的氧化铝代替实例68的139克活性氧化铝。

当用实例8的同样方法检验此催化剂的覆层时，发现含铂和铈的氧化锆以5微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。此催化剂的每片载体含有0.065克铂和0.013克铈。

实例74

按照实例68的程序得到成品催化剂，只是用实例21所用的同样氧化铝改性的氧化铈75克代替实例68的市售氧化铈。

当用实例8的同样方法检验此催化剂的覆层时，发现含铂氧化锆和含铈氧化锆两者均以3微米平均颗粒直径的颗粒形式分散存在。此催化剂的每片载体含有0.065克铂和0.013克铈。

实例75

按照实例68的程序得到成品催化剂，只是用实例22所用的同样氧化

铝改性的氧化铈75克代替实例68的市售氧化铈。

当用实例8 的同样方法检验此催化剂覆层时，发现含铂氧化铈和含铈氧化铈两者均以平均颗粒直径为 1微米的颗粒形式分散存在。此催化剂的每片载体含有 0.065克铂和 0.013克铈。

实例76

按照实例68的程序得到成品催化剂，只用实例23所用的同样氧化铝改性的氧化铈75克代替实例68中所用的市售氧化铈粉末。

当用实例8 的同样方法检验此催化剂的覆层时，发现含铂氧化铈和含铈氧化铈两者均以平均颗粒直径为 1微米的颗粒形式分散存在。此催化剂的每片载体含有 0.065克铂和 0.013克铈。

对比例21

将实例68中所用的比表面积为 100平方米/ 克的同样活性氧化铝 150克和市售氧化铈粉末75克置于球磨机中湿磨20小时，制得涂覆用的含水稀浆。

按实例68的同样方法用上述涂覆用的含水稀浆涂覆堇青石单块载体，将用活性氧化铝和氧化铈涂覆的载体浸入二硝基二氨合铂的硝酸盐水溶液和硝酸铈水溶液的混合液中，从混合液中取出载体，用压缩空气吹去载体上多余的溶液，在130℃下干燥此湿载体 3小时，然后在 400℃空气中煅烧此干燥载体 2小时，制得成品催化剂。

当用实例8 的同样方法检验此催化剂的覆层时，既未发现铂又未发现铈以超过 0.5微米直径的颗粒形式分散存在。此催化剂的每片载体含有 0.065克铂和 0.013克铈。

对比例22

将实例68中所用的比表面积为60平方米/ 克和平均颗粒直径为 200埃的同样氧化铈 150克和市售氧化铈粉末75克置于球磨机中湿磨20小时，制得涂覆用的含水稀浆。

用上述涂覆用的含水稀浆按实例68同样的方法涂覆蓝青石单块载体，并按对比例21同样的方法使铂和铈沉积在用氧化锆和氧化钨涂覆的载体上，由此制得成品催化剂。

当用实例8的同样方法检验此催化剂的覆层时，既未发现铂也未发现铈以超过0.5微米直径的颗粒形式分散存在。此催化剂的每片载体含有0.065克铂和0.013克铈。

实例77

按实例15同样的方法检验实例68到76和对比例21和22的催化剂在电炉中老化处理后的催化性能，和在发动机上进行耐用性试验后的催化性活。结果示于表19和表20。

表 19 在电炉中老化处理后催化性能的评定

催化剂	三种性能		在低温下的净化性能		
	交 点		CO净化温度	HC净化温度	NO净化温度
	CO, NO 净化率 (%)	HC 净化率 (%)	T ₅₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₅₀ (°C)
实 例 68	90	91	375	380	372
69	91	93	370	376	367
70	90	92	374	380	370
71	88	90	377	381	374
72	89	91	372	377	369
73	87	88	380	386	377
74	95	96	361	366	356
75	93	95	363	368	359
76	93	94	362	368	357
对比例 21	61	66	445	449	443
22	58	63	450	455	448

表 20 发动机试验运行后催化性能的评定

催化剂	三种性能		在低温下的净化性能		
	交 点		CO净化温度	HC净化温度	NO净化温度
	CO,NO 净化率 (%)	HC 净化率 (%)	T ₅₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₅₀ (°C)
实 例 68	88	94	347	352	340
69	85	91	358	365	350
70	87	93	353	360	344
71	88	94	343	350	335
72	89	95	346	353	340
73	89	94	343	349	336
74	96	98	338	344	330
75	94	97	342	348	335
76	94	97	341	346	334
对比例 21	70	81	395	402	390
22	65	76	401	410	395

从表19和表20可以清楚地看出，按本发明设想的高比率沉积有铂、钯和铈的氧化锆粉末，以平均颗粒直径在 0.5到20微米范围的聚结颗粒形式在涂层中分散存在的实例68到76的催化剂与贵金属以普通状态沉积和分散的对比例21和22的催化剂相比，总是表现出十分令人满意的催化性能。

采用氧化铝改性的氧化铈的实例74到76的催化剂表现出更加好的催化性能。

从以上结果来看，很明显，本发明的催化剂在发动机的通常运行条件下和甚至在如高温氧化气氛的苛刻条件下只引起轻度的劣化，并仍具有突出的耐用性。